

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

**İSTANBUL TUZLA TERSANELER BÖLGESİ
SEDİMENTLERİNDE TOKSİK FTALAT
ESTERLERİNİN VE BİSFENOL-A (BPA)'NİN
EKOTOKSİKOLOJİK RİSK DURUMUNUN
ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

M.Sc. Hülya ÖZALTIN GÜNDAY
Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı

Danışman
Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

TEMMUZ 2021

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

Hülya ÖZALTIN GÜNDAY tarafından hazırlanmış ve sunulmuş olan "İstanbul Tuzla Tersaneler Bölgesi Sedimentlerinde Toksik Ftalat Esterlerinin ve Bisfenol-A'nın Ekotoksikolojik Risk Durumunun Araştırılması" başlıklı Tez, Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Türkan YURDUN

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Nuray ÇAĞLAR

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Taylan KÖSESAKAL

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Ahsen YÜKSEK

Tez Savunma Tarihi: 02.07.2021

ETİK BEYAN

İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu kurallarına uygun olarak hazırladığım “İSTANBUL TUZLA TERSANELER BÖLGESİ SEDİMENTLERİNDE TOKSİK FTALAT ESTERLERİNİN VE BISFENOL-A’NIN EKOTOKSİKOLOJİK RISK DURUMUNUN ARAŞTIRILMASI” başlıklı DOKTORA tez çalışmasında bilimsel etik ve akademik kurallara riayet ettiğimi;

- Çalışma konusunun özgün olduğunu,
- Tez içinde sunduğum tüm veri ve belgeleri bilimsel etik ve ahlak kuralları çerçevesinde elde ettiğimi,
- Çalışmanın bulgularında tahrifat yapmadığımı ve yanlış davranmadığımı,
- Tez kapsamında yararlandığım tüm eserlere ve doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya atıfta bulunduğumu,
- Yararlandığım tüm eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu,
- Kullandığım veri ve belgelerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Patent ve telif haklarını ihlal etmediğimi

bildirir, aksinin vuku bulması durumunda yasal sonuç/sonuçları ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabul ettiğimi beyan ederim.

Tarih: 18.05.2021
Hülya ÖZALTIN GÜNDAY
İmza

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
GRAFİK LİSTESİ	vii
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Ftalat Esterler	3
1.1.1. Fiziko kimyası	3
1.1.2. Üretimi ve kullanım alanları	5
1.1.3. Çevresel dağılımı ve davranışı	7
1.1.3.1. Hidroliz	8
1.1.3.2. Fotodegradasyon	9
1.1.3.3. Biyodegradasyon ve biyotransformasyon	9
1.1.4. Mutajenite ve toksisitesi	13
1.1.5. Ftalat esterleri için getirilen yasal düzenlemeler	14
1.2. Bisfenol-A	14
1.2.1. Fiziko kimyası	14
1.2.2. Üretimi ve kullanım alanları	16
1.2.3. Çevresel dağılımı ve davranışı	17
1.2.4. Mutajenik etkisi	19
1.2.5. Degradasyon ve biyodegradasyon	20
1.2.6. Bisfenol-A için getirilen yasal düzenlemeler	24
1.3. Literatür Özeti	25
1.3.1. Ftalat esterleri	25
1.3.2. Bisfenol-A	29
1.4. Çalışma Bölgesi Hakkında Genel Bilgiler	33
2. MATERYAL VE METOT	35
2.1. Örneklem Yöntemi	35
2.2. Analizlerde Kullanılan Aletler ve Kimyasallar	35
2.3. Analizler İçin Ön Hazırlık İşlemleri	38
2.3.1. Redoks potansiyeli (ORP) ölçümü	38
2.3.2. pH ölçümü	28
2.4. Laboratuvarda Analizleri	38
2.4.1. Elemental madde (CHN-S) analizi	38
2.4.2. Kalsiyum karbonat (CaCO ₃) analizi	39
2.4.3. Tane boyutu analizi	39
2.4.4. Ftalat esterleri ve bisfenol-A analizleri için ön hazırlık işlemleri	40
2.4.4.1. Katı-sıvı ekstraksiyonu	40
2.4.4.2. Örneklerde GC/MS-MS kalitatif ve kantitatif analizi öncesi yapılan ön işlemler	40

2.4.4.2.1 Ftalat esterleri bileşiklerine ait standart eğri ve denklemleri	41
2.4.4.2.2. Bisfenol-A standartına ait standart eğri ve denklemi	50
2.5. İstatistiksel Analizler	54
3. BULGULAR	55
3.1. Örneklerin Fiziko-kimyasal bulguları	55
3.1.1. Redoks potansiyeli ve pH dağılımı	55
3.1.2. Tane boyutu dağılımı	57
3.1.3. Elemental madde (CHN-S) dağılımı	59
3.1.4. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) dağılımı	61
3.2. Örneklerin GC/MS-MS Kalitatif Analiz Bulguları	63
3.2.1. Ftalat esterleri	63
3.2.2. Bisfenol-A	92
3.3. Örneklerin GC/MS-MS Kantitatif Analiz Bulguları	106
3.3.1. Ftalat esterleri	106
3.3.2. Bisfenol-A	109
3.4. İstatistiksel Analiz Sonuçları	111
3.4.1. Korelasyon analizleri	111
3.4.2. Temel bileşenler analizi (PCA)	114
4. GENEL DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER	120
KAYNAKLAR	132
EKLER	151
ÖZGEÇMİŞ	151
FORMLAR	152
Tez Çalışması Benzerlik Raporu Uygunluk Yazısı ve Eki	152

ÖNSÖZ

Bu çalışmada endokrin bozucu olarak bilinen ftalat esterleri ve bisfenol-A'nın Tuzla liman bölgesi sedimentinde miktar ve kaynak tayini yapılarak ekotoksikolojik riskleri değerlendirilmiştir. Ftalat esterlerinin deniz ortamı için potansiyel çevresel etkilere sahip olabileceği, bisfenol-A'nın ise denizel ekosistem için önemli yüksek riske sahip olduğu, önlem alınmadığı takdirde denizel ekosistem için önemli potansiyel yan etkilerinin zamanla ortaya çıkabileceği belirtilmiştir.

Çalışmanın sonuç bölümünde, bu endokrin bozucularla ilgili çalışmaların eksikliği, ekosistem tabanlı çevre etki değerlendirme raporları oluşturulması, daha etkin yönetim stratejilerinin uygulanmasının gerekliliği vurgulanmış ve ekotoksikolojik çalışmalara ışık tutması için öneriler getirilmiştir.

Tez çalışmasına ait örneklerin temini 'Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi' başlıklı TUBİTAK KAMAG 1007 projesi tarafından desteklenmiştir.

Değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. V. Selma Ünlü'ye bu çalışmanın oluşmasında büyük pay sahibi olup görüş ve düşünceleriyle yol gösterdiği için teşekkür ederim. Çalışmamda GC-MS-MS analizlerini yapan Dr. Kartal Çetintürk'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Her zaman beni destekleyen aileme teşekkür ederim. Ayrıca, yüksek lisansta öğrencisi olma şansını yakaladığımı, beni deniz bilimleri ile tanıştıran Sayın Prof. Dr. Erdoğan Okuş'u da saygı ve rahmetle anıyorum.

ÖZET

İSTANBUL TUZLA TERSANELER BÖLGESİ SEDİMENTLERİNDE TOKSİK FTALAT ESTERLERİNİN VE BİSFENOL-A'NIN EKOTOKSİKOLOJİK RİSK DURUMUNUN ARAŞTIRILMASI

Hülya ÖZALTIN GÜNDAY

İstanbul Tuzla Tersaneler bölgesi liman içi sedimentte 4 ftalat esterinin (FE) ve Bisfenol-A (BF-A)'nın mekansal dağılımı, miktarları ve ekotoksikolojik riskleri araştırılmıştır. Σ FES ve Σ BF-A konsantrasyonları ng/g; ka üzerinden sırasıyla Σ 886,39-10047,26 ve 0-124,62 dir. Di-n-bütıl ftalat (DBP) ve bütıl-benzıl ftalat (BBP) baskın olan esterlerdir. Sedimentte en bol tane boyutu fraksiyonları silt (%7,10-48,7) ve kil (%5,0-70,2)'dir. Σ FES ve BF-A yüksek konsantrasyonda tespit edilen istasyonların kil ve silt oranı yüksektir. Bu mikro kirleticilerin bölgedeki varlığı, sadece tuzla deresi girdisiyle olmadığını, sedimanın jeokimyasal özellikleri ile de ilişkisi olduğunu göstermektedir. Tespit edilen FEs ve BF-A miktarları literatürdeki Maksimum İzin Verilen konsantrasyonlar (MPCs) ve Ekotoksikolojik Ciddi Risk Konsantrasyonları (SRC_{eco}) ile karşılaştırılmıştır. Σ FES miktarları TZ_{6,14} nolu istasyonlar hariç, tüm istasyonlarda MPCs değerini aşmıştır. Ancak, liman içi sedimentlerinde dietil ftalat (DEP), DBP, BBP ve dietil hekzil ftalat (DEHP) için SRC_{eco} değeri aşılmamıştır. Σ FES miktarı liman sedimentinde maksimum izin verilen konsantrasyonun oldukça üstündedir ve deniz ortamı için potansiyel çevresel etkilere sahip olabileceğini göstermektedir. BF-A teorik etkisiz konsantrasyon değeri (PNEC_{sed.}) kullanılarak değerlendirilmiştir. TZ_{3,5-18,20,26,ref} örnekleme noktalarında denizel ekosistem için orta derecede potansiyel etki söz konusudur. İnce tane boyutunun hakim olduğu, gemi işletme, ürün kullanım faaliyetleri, kanalizasyon atık suları ile ilişkili limanın iç kısmında bulunan bazı örnekleme noktalarında BF-A denizel ekosistem için önemli yüksek riske sahiptir ve ekosistem için önemli potansiyel yan etkileri zamanla ortaya çıkabilecektir. Bu nedenle, liman sediman kalitesini iyileştirmek ve limanın ekolojik ortamını endokrin bozucu kimyasalların etkisinden uzak tutmak için etkili bir çevre yönetimi ve kontrol stratejisi geliştirilmesi ve uygulanması önerilir.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol-A, Ekotoksikolojik risk, Endokrin bozucu, Ftalat ester, Sediment

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TOXIC PHTHALATE ESTERS AND THE ECOTOXICOLOGICAL RISK OF BISPHENOL-A IN ISTANBUL TUZLA SHIPYARD REGION SEDIMENT

Hülya ÖZALTIN GÜNDAY

The spatial distribution, quantities, and ecotoxicological risks of 4 phthalate ester (PE) and Bisphenol-A (BP-A) in the sediments the Istanbul Tuzla Shipyard region were investigated. The concentrations of Σ PE and BP-A are Σ 886,39-10047,26 and 0-124,62 ng/g, (dwt), respectively. Di-n-butyl phthalate (DBP) and butyl-benzyl phthalate (BBP) are the predominant esters. The most abundant particle size fractions in the sediment are silt (17,0-48,7%) and clay (5,0-70,2%). In stations where Σ PE and BP-A are detected in high concentrations, the ratio of clay and silt is high. The presence of these micro-pollutants in the region shows that they are not only related to the Tuzla creek input, but also to the geochemical characteristics of the sediment. The detected amounts of PEs and BP-A were compared with the Maximum Permissible Concentrations (MPCs) and Eco-toxicological Concentrations of Serious Risk (SRC_{eco}) in the literature. Σ PE exceeded the MPCs value in all stations except TZ_{6,14}. However, the SRC_{eco} value for DEP, DBP, BBP and diethyl hexyl phthalate (DEHP) in the inner part of harbour is not exceeded. The amount of Σ PEs is well above the maximum permissible concentration in the harbor sediment, indicating that it may have potential environmental impacts for the marine environment. BP-A was evaluated using a theoretical no effect concentration value ($PNEC_{sed}$). There is a moderate potential impact for TZ_{3,5-18,20,26}, TZ_{ref} sampling points marine ecosystem BP-A has a significantly high risk for the marine ecosystem at some sampling points located in the interior of the port associated with ship management, product use activities, and sewage wastewater, where fine grain size is dominant. Therefore, it is recommended to develop and implement an effective environmental management and control strategy to improve the port sediment quality and keep the ecological environment of the port away from EDCs intervention.

Key words: Bisphenol-A, Ecotoxicological risk, Endocrine disruptor, Phthalate ester, Sediment

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Bazı ftalat esterlerinin fiziko-kimyasal özellikleri	4
Tablo 2. Yaygın kullanılan ftalat esterleri ve kullanım alanları	6
Tablo 3. Bazı ftalat esterleri için LD ₅₀ değerleri.....	13
Tablo 4. Bisfenol-A'nın fiziko-kimyasal özellikleri	16
Tablo 5. Analizlerde kullanılan aletler	35
Tablo 6. Analizlerde kullanılan kimyasallar	36
Tablo 7. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarının coğrafik konum ve derinlikleri	37
Tablo 8. GC/MS-MS'in çalışma şartları	41
Tablo 9. Ftalat ester ve bisfenol-A standartlarına ait S/N, LOD ve LOQ değerleri.....	41
Tablo 10. Ftalat esterlerine ait optimizasyon verileri.....	42
Tablo 11. Bisfenol-A'ya ait optimizasyon verileri	50
Tablo 12. Elektron tutucu ve mikrobiyal metabolik aktiviteyi gösteren redoks potansiyeli aralıkları.....	55
Tablo 13. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait derinlik, pH ve ORP dağılımı..	57
Tablo 14. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait tane boyutu dağılımı.....	58
Tablo 15. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait, elemental madde miktarları, C/N oranları ve organik madde kaynakları	60
Tablo 16. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait CaCO ₃ dağılımı.....	62
Tablo 17. Örneklerde tespit edilen ftalat ester miktarları.....	108
Tablo 18. Örneklerde tespit edilen bisfenol-A miktarları.....	110
Tablo 19. Tuzla tersaneler bölgesinde çevresel fizikokimyasal değişkenler ile FEs ve BF-A verileri arasında oluşturulan Pearson korelasyon analizi bulguları	113
Tablo 20. Tuzla tersaneler bölgesinde FEs ve BF-A verileri arasında oluşturulan Spearman korelasyon analiz bulguları.....	114
Tablo 21. Bir ve dört arası (PC1-PC4) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere ait eigen vektörleri.....	116
Tablo 22. Bileşenlere ait toplam değişkenlik.....	117
Tablo 23. Bir ve dört arası (PC1-PC4) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere göre örnekleme noktalarına ait eigen vektörleri.....	118
Tablo 24. Dünyada farklı bölgelerin yüzey sedimentlerine ait ftalat ester miktarları.....	121
Tablo 25. Ftalat esterler değerlerinin maksimum izin verilen konsantrasyon ve Ekotoksikolojik ciddi risk konsantrasyonları değerleri ile karşılaştırılması	124
Tablo 26. Dünyada farklı bölgelerin yüzey sedimentlerine ait miktarları.....	127
Tablo 27. Tuzla liman sedimentinde belirlenen BF-A konsantrasyonlarının (HQ ng/g, ka) ekotoksikolojik risk konsantrasyonları ile karşılaştırılması	129

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Ftalik anhidritin monohidrik alkoller ile ftalat diester oluşumu	3
Şekil 2. Ftalat esterlerinin genel yapısı.....	3
Şekil 3. Ftalat esterlerinin genel hidroliz mekanizması.....	7
Şekil 4. Ftalat esterlerinin aerobik degradasyon mekanizması.....	10
Şekil 5. Ftalat esterlerinin anaerobik degradasyon mekanizması	11
Şekil 6. Ftalat esterinin faz-I hidroliz reaksiyonu.	12
Şekil 7. Ftalatların faz-II konjugasyonu.	12
Şekil 8. Bisfenol-A'nın fenol ve asetonan kondensasyonu	15
Şekil 9. Bisfenol-A'nın degradasyon yolları	21
Şekil 10. Memelilerde bisfenol-A'nın biyotransformasyon yolları	23
Şekil 11. Tuzla tersaneler bölgesi bölgesi bulduru haritası ve uydu görüntüsü	34
Şekil 12. Tuzla tersaneler bölgesi sediment örnekleme noktaları.....	36
Şekil 13. Redoks potansiyeli ölçüm cihazı ve elektrotu.....	38
Şekil 14. Analizlerinde kullanılan Gaz kromatografisi üç dört kutuplu kütle spektrometresi	40
Şekil 15. Ftalat esterlerinin (DEP, DBP, BBP ve DEHP) standartlarına ait GC/MS-MS kromatogramı	42
Şekil 16. DEP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi	43
Şekil 17. DEP (tR.13.407 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı	44
Şekil 18. DBP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi	46
Şekil 19. DBP (tR.17.348 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı	46
Şekil 20. BBP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi	47
Şekil 21. BBP (tR.21.026 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı	48
Şekil 22. DEHP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi.....	49
Şekil 23. DEHP (tR.24.732 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı	50
Şekil 24. BF-A standartına ait GC/MS-MS kromatogramı	51
Şekil 25. BF-A bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi.....	52
Şekil 26. BF-A (tR.19.542 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı	53
Şekil 27. TZ ₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	63
Şekil 29. TZ ₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	65
Şekil 30. TZ ₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	66
Şekil 31. TZ ₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	67
Şekil 32. TZ ₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	68
Şekil 33. TZ ₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	69
Şekil 34. TZ ₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	70
Şekil 35. TZ ₉ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı.....	71
Şekil 36. TZ ₁₀ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	72
Şekil 37. TZ ₁₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	73
Şekil 38. TZ ₁₂ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	74
Şekil 39. TZ ₁₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	75

Şekil 40. TZ ₁₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	76
Şekil 41. TZ ₁₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	77
Şekil 42. TZ ₁₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	78
Şekil 43. TZ ₁₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	79
Şekil 44. TZ ₁₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	80
Şekil 45. TZ ₁₉ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	81
Şekil 46. TZ ₂₀ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	82
Şekil 47. TZ ₂₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	83
Şekil 48. TZ ₂₂ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	84
Şekil 49. TZ ₂₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	85
Şekil 50. TZ ₂₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	86
Şekil 51. TZ ₂₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	87
Şekil 52. TZ ₂₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	88
Şekil 53. TZ ₂₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	89
Şekil 54. TZ ₂₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı	90
Şekil 55. TZRef istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı ...	91
Şekil 56. TZ ₁ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	92
Şekil 57. TZ ₂ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	92
Şekil 58. TZ ₃ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	93
Şekil 59. TZ ₄ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	93
Şekil 60. TZ ₅ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	94
Şekil 61. TZ ₆ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	94
Şekil 62. TZ ₇ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	95
Şekil 63. TZ ₈ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	95
Şekil 64. TZ ₉ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	96
Şekil 65. TZ ₁₀ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	96
Şekil 66. TZ ₁₁ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	97
Şekil 67. TZ ₁₂ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	97
Şekil 67. TZ ₁₃ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	98
Şekil 69. TZ ₁₄ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	98
Şekil 70. TZ ₁₅ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	99
Şekil 71. TZ ₁₆ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	99
Şekil 72. TZ ₁₇ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	100
Şekil 73. TZ ₁₈ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	100
Şekil 74. TZ ₁₉ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	101
Şekil 75. TZ ₂₀ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	101
Şekil 76. TZ ₁₂ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	102
Şekil 77. TZ ₂₂ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	102
Şekil 78. TZ ₂₃ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	103
Şekil 79. TZ ₂₄ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	103
Şekil 80. TZ ₂₅ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	104
Şekil 81. TZ ₂₆ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	104
Şekil 82. TZ ₂₇ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	105
Şekil 83. TZ ₂₈ istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı.....	105
Şekil 84. TZRef istasyonu. BF-A'ya ait TIC kromatogramı	106

GRAFİK LİSTESİ

	Sayfa
Grafik 1. Liman sedimentlerinde tespit edilen oksidasyon ve redüksiyon durumu	56
Grafik 2. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarında ftalat ester yüzde (%) dağılımı ..	107
Grafik 3. Eigen vektörleri ve ilgili faktör grafiği	117
Grafik 4. PCA analizinin iki temel bileşenine göre fiziko-kimyasal parametreler, FEs ve BF-A değişkenlerinin dağılımı	119
Grafik 5. Fiziko-kimyasal parametreler, FEs ve BF-A verilerine göre PCA analizinin iki temel bileşenine göre istasyonların dağılımı	119



SİMGE LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
dw	: Kuru ağırlık
DWT	: Detveyt ton
dk.	: Dakika
g	: Gram
ka	: Kuru ağırlık
mg	: Miligram
mg/L	: Miligram/litre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
N	: Normalite
ng	: Nanogram
ng/g	: Nanogram/gram
P	: Basınç
PCA	: Temel bileşen analizi
ppm	: Parts permillion
S	: Tuzluluk
T	: Sıcaklık
t _R	: Alıkonma Süresi (Retention Time)
T-S	: Sıcaklık-Tuzluluk
μ	: Mikron
μm	: Mikrometre
μg	: Mikrogram
Σ	: Sigma-Toplam

KISALTMA LİSTESİ

AB-SÇD	: Avrupa Birliği-Su Çerçevesi Direktifi
BF-A	: Bisfenol-A
BF-S	: Bisfenol-S
BF-AF	: Bisfenol-AF
BF-F	: Bisfenol-F
BBP	: Bütil-benzil Ftalat
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
ÇKS	: Çevre Kalite Standartları
DMP	: Di-metil Ftalat
DAP	: Di-alil Ftalat
DEP	: Di-etil Ftalat
DEMP	: Bis (2-metoksietil) ftalat
DIBP	: Di-isobütil Ftalat
DnBP	: Di-n-bütil Ftalat
DCHP	: Di-siklohekzil Ftalat
DIHP	: Di-isohekzil Ftalat
DnHP	: Di-n-hekzil Ftalat
DEHP	: Di-etilhekzil Ftalat
DIOP	: Di-isooktil Ftalat
DNEL	: İnsana Etki Etmeyen Doz
ECHA	: Avrupa Kimyasal Ajansı (European Chemicals Agency)
EDC	: Endokrin Bozucu Kimyasallar
EI	: Elektron İyonizasyon
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu
EPA	: Avrupa Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
ERL	: Düşük Etki Aralığı (Effects Range Low)
ERM	: Orta Etki Aralığı (Effects Range Median)
FDA	: Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration)
Fes	: Ftalik Asit Esterleri
GC/MS-MS	: Gaz Kromatografisi üçlü dört kutuplu Kütle spektrometrisi
HQ	: Risk Katsayısı
K _{ow}	: Oktanol Su ayrışım katsayısı
IARC	: Dünya Sağlık Organizasyonu Kanseri Araştırması Uluslararası Ajansı
LD ₅₀	: Lethal (Öldürücü) Doz
LOAEL	: Gözlenen En Düşük Ters Etki Düzeyi
LOD	: Algılama Sınırı (Limit of detection)
LOQ	: Tayin Sınırı (Limit of quantification)
MPCs	: Maksimum İzin Verilen Konsantrasyonlar
NIEHS	: Ulusal Çevre Sağlığı Enstitüsü (USA)
OSPAR	: Kuzeydoğu Atlantik deniz Çevresi koruma Antlaşması-Oslo Paris Antlaşması
ORP	: Oksidasyon İndirgeme Potansiyeli
TDI	: Dayanılabilen günlük miktar

PAGEV	: Plastik Araştırma ve Geliřtirme Vakfı
PCA	: Temel Bileşenler Analizi
PEC	: Öncelikli Mevcut Kimyasallar (Priority Existing Chemicals)
PEL	: Olası Etki Düzeyi (Sedimentteki)
PLAS-FED	: Plastik Sanayicileri Federasyonu
PNECsed	: Teorik Tahmini Etkisiz Konsantrasyonu (Sedimentteki)
PVC	: Polivinil Klorür
RACH	: Kimyasal maddeler Kayıt İzin Değerlendirme
SCF	: Gıda Bilimsel Komitesi
SRCeco	: Ekotoksikolojik Ciddi Risk Konsantrasyonları
TDI	: Tolere edilebilir Günlük Alım miktarı
TEL	: Eşik Etki Düzeyi (Sedimentteki)
TOK	: Toplam Organik Karbon
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
USEPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı

I. GİRİŞ

Yunanca plastikos olarak bilinen plastik, petrol hammaddeli, ısı ve basınç etkisiyle biçim verilen, sıvı halde işleme sokulup şekillendirildikten sonra sertleşebilen organik veya sentetik olarak yapılmış olan maddelerdir.

1862 yılında Alexander Parkes, “Parkesin” adıyla nitrik ve sülfürik asitlerde çözünen, nitroselüloz, kâfur ve alkolün karışımından oluşan, ilk insan yapımı plastiği icat etmiştir. Kolay işlenebilen, iklim şartlarına metallere göre daha fazla dayanıklılık gösteren ve çok ucuza mal edilebilen bu madde Plastik Çağı’nın kapılarını açmış, plastik sanayi endüstrinin temelini oluşturmuştur (Bijker ve diğerleri, 1993). Polivinil klorür (PVC) ve akrilik plastikler, 1935 yılında naylonun üretimi ile kullanılmaya başlanmıştır. Dünyada üretilen toplam petrolün sadece %4’ü plastik üretimi için kullanılmaktadır (PAGEV, 2020). Dayanıklı ve esnek olmaları, taşıma maliyetlerinin düşük olması ve yalıtkanlıklarının çok iyi olması gibi bazı özellikleri nedeniyle endüstride sıklıkla tercih edilmektedirler. Plastiklerin şeffaf, esnek ve dayanıklı olmaları için kullanılan kimyasallar bulunmaktadır (Guo ve diğerleri, 2012; Hines ve diğerleri, 2011; Rudel ve Perovich, 2009). PVC yumuşatıcısı olarak bilinen ftalat esterleri (FEs) (Giovanoulis ve diğ, 2018); iken sabitleyici olarak ise, bisfenol-A (BF-A) yaygın kullanılan en önemli kimyasallardır.

Bu organik kimyasallar, Dünyada Endokrin bozucu kimyasallar (EDC) olarak bilinmekte, hormonların sentezi, salgılanması, taşınması, metabolizması, eliminasyonu ve reseptöre bağlanmasını da etkilemektedirler. Endokrin bozucu kimyasallar doğal veya sentetik yapıda olabilir. Sentetik EDC’ler, endüstride pek çok alanda kullanılan maddeler ve bunların yan ürünleridir. Ftalatlar; duvar, döşeme kaplamalarında, gıda ile temas eden uygulamalarda, tıbbi cihazlarda, kişisel bakım ürünlerinde (örneğin; parfümler, losyonlar ve kozmetikler gibi.) (Lyche ve diğerleri, 2009), selüloz asetat için çözücülerde (Heudorf ve diğerleri, 2007), çeşitli yapıştırıcılarda, boyalarda, yazıcı mürekkeplerde, lak yapımında, katı yakıt, plastik, insektisit üretiminde, vernik ve kaplama yapımında kullanılır (Ling ve diğerleri, 2007; Huang ve diğerleri, 2008). BF-A ise, polikarbonat plastik (biberonlar, değişik plastik ürünlerin ve cam malzemelerinin iç yüzey kaplamaları gibi) (Maragou ve diğerleri, 2006) ve epoksi reçinelerin (sebze, bira, alkolsüz içecekler, süt tozu, deniz ürünleri gibi gıdaların ambalajları ve metal

gıda kutularının iç yüzey kaplamaları gibi) (Garcia ve diğerleri, 2004) imalatında kullanılan endüstriyel bir kimyasaldır (Tsai, 2006).

Bu endokrin bozucuların ve mamullerinin bazıları ülkemizde yaygın olarak İzmit'te İpraş, Mersin'de Ataş, İzmir'de Aliğa ve Kırıkkale'de orta Anadolu rafinerilerinde üretimi yapılmaktadır. Plastik yan dal işleme sanayileri ise, genellikle rafineleri liman ve tersane alanlarına yakın yerler ve hatta yarı kapalı körfez alanları içine konumlanmıştır. Dünyada ve ülkemizde; tersane bölgeleri ve yarı kapalı körfez alanları, karasal kaynakların etkisi ile hızla kirlenmektedir

Tez konusu çalışma alanı İstanbul Tuzla tersaneler bölgesi seçilmiştir. Tersaneler bölgesinin sınırları, Pendik burnu ile Yelken kaya fenerini birleştiren hatlar arasında kalan deniz ve kıyı alanıdır. Bakanlar kurulunun kararı ile, 1969 tarihinde Tuzla Aydınli koyu *Gemi İnşa ve Sanayi Bölgesi* olarak tanımlanmış, Haliç'in endüstriden arındırıldığı 1982 yılından sonra işlem kapasitesi artmıştır. 2016-2018 yıllarında imar planı değişikliği yapılarak bazı parsellerin tersaneye eklenmesi ile yüzölçümü büyütülmüştür. Tuzla tersaneler bölgesi, gemi inşaat sanayisi, döviz ve yabancı sermaye girdisi, yan sanayinin gelişimi, ticaret filosunun desteklenmesi gibi stratejik faktörler sebebi ile ülke kalkınmasında önemli bir yere sahiptir.

İstanbul Tuzla tersaneler bölgesi operasyonel işlemlerden kaynaklı kirleticilere, evsel atıklar ve Tuzla (Umur) deresi yolu ile deri, boya, kimya ve mermer gibi sanayi bölgelerinden gelen başta endokrin bozucu organik kirleticiler olmak üzere çeşitli organik ve inorganik kirleticileri taşıyan kirli atık sulara maruz kalmaktadır.

Doktora tez çalışması ile, Tuzla tersaneler Bölgesi içinden 28 noktadan ve liman dışından bir noktadan referans olmak üzere toplam 29 sediment örneğinde çevre kirliliği açısından Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 1975) tarafından toksik ve öncelikli olarak belirlenmiş olan 4 (dört) adet ftalat esterinin [*dietil ftalat* (DEP), *di-n-butil ftalat* (DnBP), *butil benzil ftalat* (BBP), *di-(2-etilhekzil) ftalat* (DEHP)] ve *bisfenol-A* (BF-A)'nın miktar ve kaynak tayini yapılarak, sediment kalitesinin bu endokrin bozucu kirletici grubu açısından hangi ölçütler içinde olduğu ve Dünyadaki diğer benzer tersanelerde çalışılan bu kirletici miktarları ile mukayesesinin yapılması hedeflenmiştir.

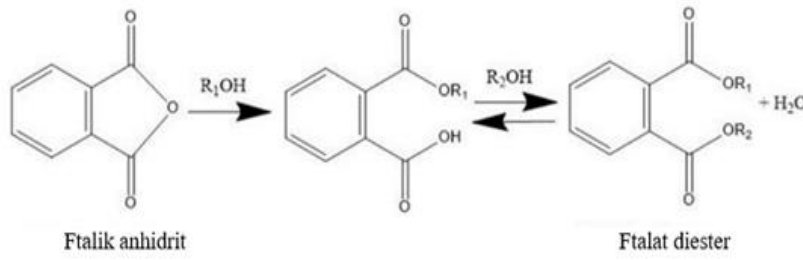
Tezin araştırma konusunu oluşturan ftalat esterleri ve BF-A'nın mevcut durum değerlendirmesi çalışılan alan için ilk olup, gelecekte aynı ya da benzer bölgelerde yapılabilecek çevre etki değerlendirme çalışmalarına katkı sağlaması amaçlanmıştır. Ayrıca,

ileri de yürürlüğe konulması gereken çevre eylem planları ve risk teşkil eden konumdaki benzer yoğun tersane ya da liman alanlarında çevre etki değerlendirme raporlarının oluşturulması için kamu kurum ve kuruluşları, belediyeler ve çevre kuruluşları gibi yerel yönetimler için gerekli olan temel veri setinin oluşturulması da amaçlanmıştır.

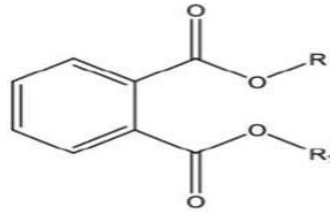
1.1.Ftalat esterleri

1.1.1. Fiziko-kimyasal yapı

Ftalat esterleri, 1,2-benzendikarboksilik asidin monohidrik alkoller ile yaptığı diester olup (Şekil 1) (Guo ve diğ. 2011; Katsikantami ve diğ. 2016, USEPA, 2006), geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesine sahip insan yapımı kimyasallardan oluşan bir gruptur ve Şekil 2’de genel yapısı belirtilmiştir. Çok kullanıldıkları ve ileri derecede dirençli olmalarından dolayı çevrede uzun süre kalan, kararlı, kimyasallardır.



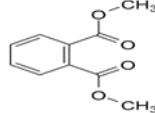
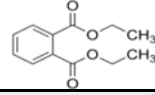
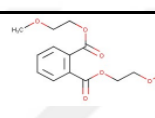
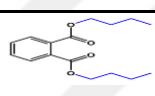
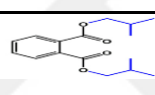
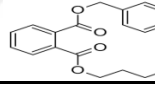
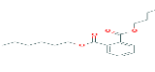
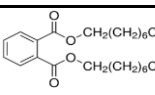
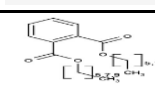
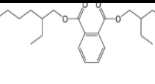
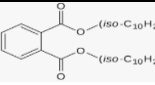
Şekil 1. Ftalik anhidritin monohidrik alkoller ile ftalat diester oluşumu (Katsikantami ve diğerleri, 2016)



Şekil 2. Ftalat esterinin genel yapısı

Suda çözünürlükleri molar hacminin artmasına veya alkil bağının uzunluğuna bağlı olarak azalmaktadır (Staples ve diğerleri, 1997b). Bazı FE’lerin fiziko-kimyasal özellikleri verilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Bazı FE'lerin fiziko-kimyasal özellikleri (NINCAS, 2008, tablo modifiye edilmiştir) (Staples ve diğerleri, 1997a).

Ftalat Esteri Yaygın Adı	Kimyasal Adı	Formül	Yapısal formülü	Alkil BağUzunluğu	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Erime Kaynama Noktası (C°)/	20 °C'deki ÖzgülKütle (g/cm ³)
Dimetil ftalat DMP	1-2, Benzendikarboksil asit, Dimetil ester	C ₁₀ H ₁₀ O ₄		1	194.2	5.5/284	1.192
Dietil ftalat DEP	1-2, Benzendikarboksil asit, Dietil ester	C ₁₂ H ₁₄ O ₄		2	222.2	-40/298	1.118
Diallftalat DAP	1-2, Benzendikarboksil asit, Propenil ester	C ₁₄ H ₁₄ O ₄		3	246.2	-	-
Bis(2-metoksietil) ftalat DEMP	1-2, Benzendikarboksil asit, bis(2metoksietil) ester	C ₁₄ H ₁₈ O ₆		3	282.30	-	-
Dibütil ftalat DBP	1,2- Benzen dikarboksilik asit, dibutil ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		4	278.4	-69/340	1.042
Diisobütil ftalat DIBP	1-2, Benzendikarboksil asit, dibütil ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		4	278.35	-58	1.05
Bütilbenzil ftalat BBP	1-2, Benzendikarboksil asit, bütil fenilmetil ester	C ₁₉ H ₂₀ O ₄		4,6	312.4	-35/370	1.111
Di-hekzil ftalat DHP	1-2, Benzendikarboksil asit, disikloheksil ester	C ₂₀ H ₃₀ O ₄		6	334.4	-27.4	1.011
Di-n-oktil Ftalat DnOP	1-2, Benzendikarboksil asit, Dioktil ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		8	390.6	-25	0.978
Bütil oktil ftalat BOP	1,2-Benzendikarboksilik asit, 1-bütil 2-oktil ester	C ₁₋₂₀ H ₃₀ O ₄		6,8	334.4 (278.4-390.6)	-37	
610P	1-2, Benzendikarboksil asit, di-C ₆₋₈ -dallanmış alkali esterler, C7-zengin	C ₂₅ H ₄₀ O ₄		6,8,10	404.6 (334-447)	-4	0.97
Di-etilhekzil ftalat DEHP	1-2, Benzendikarboksil asit, bis(2-etilhekzil) ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		8	390.6 (376.6-390.6)	-47/384	0.986
Di-isooktil ftalat DIOP	1-2, Benzendikarboksil asit, diisooktil ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		7		-46	0.986
Di-nonyl ftalat DINP	1-2, Benzendikarboksil asit, Dioktil ester Isodecyl Octyl Phthalate;	C ₂₆ H ₄₂ O ₄		9	418.6 (418.6-432.6)	-48	0.97
Di-isodecylftalat DIDP	Diisodecyl phthalate Bis(8-methylnonyl) phthalate	C ₂₈ H ₄₆ O ₄		10	446.7 (432.7-446.7)	-46	0.961

Ftalat esterlerinin (FEs) çoğu yaygın olarak kullanılan benzen, dikolorometan, toluen, ksilen, dietil eter ve kloroform gibi organik çözücülerde çözünmektedir (Staples ve diğerleri, 1997a). Yağlarda çözünürlükleri daha yüksektir. Yüksek hidrofobikliğe sahip bazı FE'ler oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) ile temsil edilir (Liu ve diğerleri, 2014).

Dialkil veya alkil/aril yan zincirlerinin (esterin alkol kısmı) uzunluğu ve dallanması arttıkça daha yağlı ve akışkan bir yapı göstermektedir (Staples, 2003). Bazı FE'ler yüksek uçuculuğa sahip olduğu için tek başlarına plastikleştirici olarak kullanılmazlar (Staples ve diğerleri, 1997a). FE'ler oda sıcaklığında sıvı, renksiz, kokusuz ve yağimsıdır. Orto, meta ve para olmak üzere üç izomerik forma sahiptir (Liang ve diğerleri, 2008).

1.1.2. Üretimi ve Kullanım Alanları

Plastik Sanayicileri Federasyonu (PLAS-FED), Türkiye'nin 2013 yılında 8,1 milyon tonluk plastik üretimi ile küresel üretimden %2,8 pay alarak Dünyada 7 inci, AB'de ise Almanya'dan sonra ikinci büyük plastik üretimine sahip olduğunu bildirmiştir. 1980 lerde DEP, DMP, DnBP, BBP, DEHP ve DnOP Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı tarafından en yaygın ve öncelikli kirleticiler sınıfına dahil edilmiştir (USEPA, 2000).

Yüksek moleküler ağırlıklı ftalat esterleri (örneğin, DEHP, DiNP ve DnOP) öncelikle esnek vinil imalatında plastikleştiriciler sınıfı içinde yaygın olarak kullanılır. Boru üretiminde boya ve vernik üretiminde, gıdayla temas eden uygulamalarda, medikal ekipmanlar ve malzemelerin yapımında, kişisel bakım ürünlerinde (örneğin, parfümler, losyonlar ve kozmetikler gibi) (Lyche ve diğerleri, 2009), düşük moleküler ağırlıklı ftalat esterleri (örneğin; DEP ve DBP gibi), polivinil emülsiyonlar, besin işleme ekipmanları (Heudorf ve diğerleri, 2007), yumuşatıcılar, çeşitli yapıştırıcılar, mürekkep, endüstriyel solvan olarak, ilaçlarda tablet kaplama kapsül üretiminde sıklıkla kullanılır. FE'lerinin kullanım alanları özet olarak tablo 2'de verilmiştir (Ling ve diğerleri, 2007; Huang ve diğerleri, 2008; Adeogun ve diğerleri, 2015; Chen ve diğerleri, 2017).

Tablo 2. Yaygın kullanılan ftalat esterleri ve kullanım alanları

Ftalat Ester Tipi	Kullanım Alanları
BBP	PVC, plastikler, boyalar, ambalaj malzemeleri, kaplama, konveyör bantları, otomotiv ürünleri, trafik konileri, vinil eldivenler, yapıştırıcı ve yazıcı mürekkepleri
DBP	Polivinil emülsiyonlar, yapıştırıcı, farmasötik kaplama, besin işleme ekipmanları ev mobilyası, sızdırmazlık malzemeleri, araba bakım ürünleri, baskı mürekkepleri ve besin ambalajı
DCHP	Kauçuk, reçine, polimerler, nitroselüloz, polivinil asetat ve PVC
DEP	Aerosol spreyleri, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri (şampuan, parfüm, sabun, losyon gibi), kokular, endüstriyel solvan olarak, ilaçlarda (tablet kaplama ve kapsül üretimi)
DMP	Katı yakıtlar, plastikler, böcek savar ve insektisitler
DOP	Polimer üretimi, PVC, eldiven, ayakkabı, terlik tabanı, suni deri, PVC granül üretimi, membran su tutucu bantların üretimi, boya ve vernik üretimi, yer döşemesi, paspas üretimi, branda üretimi, havuz gömlekleri, tenteler, şişe kapakları, hortum üretimi ve yer kaplaması
DEHP	Elektrik tellerinin ve kablolarının izolasyonunda kullanılan PVC’de, medikal ekipmanlar (kan torbaları, diyaliz torbaları), çocuk bezleri, fayanslar, hava tüpleri, eldivenler, boru üretimi, kişisel bakım ürünleri ve esnek PVC üretiminde kullanılır.

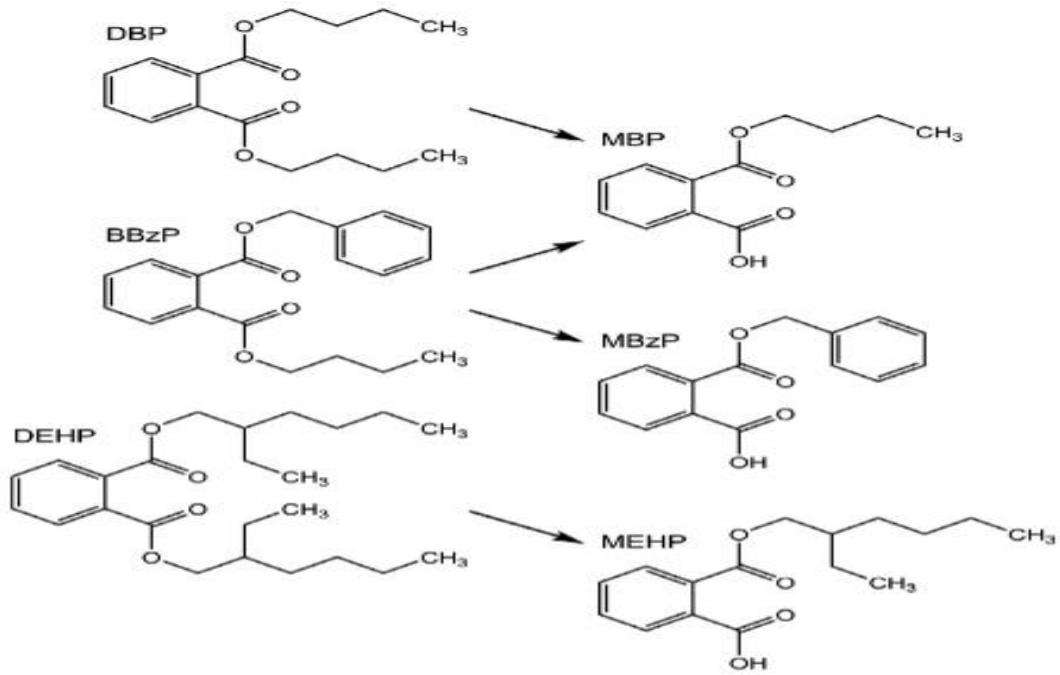
1.1.3. Çevresel Dağılımı ve Davranışı

Ftalatlar plastik polimerlerine kovalent bağla bağlı değildir, bu sebeple kolaylıkla çevreye ve atmosfere kolaylıkla yayılabilir. Ekosistem içinde ulaştıkları noktada sabit olarak kalmamakta, rüzgâr ve su akımları ile uzak mesafelere dağılım gösterebilmektedir. Bu kimyasal mikro kirletici grubu, sucul ortama evsel ve endüstriyel atıklarla giriş yapmakta, sediment gibi son depolanma alanlarında hızla birikime sebep olmaktadır (Chen ve diğerleri, 2019; Lee ve diğerleri, 2019). Geçtiğimiz on yıl içinde, bu kirletici grubunun deniz

canlılarında da birikim yaptığı tespit edilmiştir (Weijjs ve diğerleri, 2010; Fourgous ve diğerleri, 2016; Lee ve diğerleri, 2019). Bazı sucul ortamlarda yaşayan organizmalar üzerinde akut ve kronik etkiler oluşturabilmektedirler. Özellikle algler, kerevitler ve su pireleri gibi sucul canlıları da etkilemekte ve besin yolu ile belli seviyeye kadar bioakümülayasyona da neden olmaktadır (Adams ve diğerleri, 1995; Laughlin ve diğerleri, 1978). Tatlı sularda biriken ftalat esterlerinden DBP'nin İngiltere'de miktarının 33,5 mg/L'ye kadar çıkabildiği, Almanya ve Japonya gibi endüstrinin daha yaygın olduğu ülkelerde ise, miktarının 98 mg/L'ye kadar ulaştığı tespit edilmiştir (Oehlmann ve diğerleri, 2009) Avrupa'da Öncelikli Mevcut Kimyasallar (PEC-Priority Existing Chemicals) raporlarına göre, sedimentte biriken miktarları 1,2-3,1 mg/kg, ka olarak belirtilmiştir (EURAR, 2004). Ftalat esterlerinin çevredeki biyotransformasyonu ve biyodegradasyonu üç mekanizma ile gerçekleşmektedir (Matsumoto ve diğerleri, 2007).

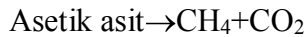
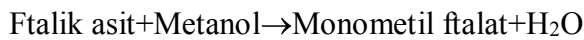
1.1.3.1. Hidroliz

Ftalat esterleri genellikle düşük hızlarda hidroliz olurlar. Öncelikle, mono ester ve bir serbest alkol oluşmakta, daha sonra ftalik asit ve ikinci bir alkol oluşumu gerçekleşmektedir. Hidrolizde; asitler, bazlar, metal iyonları, anyonlar veya organik maddeler katalizör etkisi yapmaktadır (Gomez-Hens ve Aguilar Caballos, 2003). Ftalat esterlerinin hidrolizleri nötr ortamlarda ihmal edilebilir seviyelerde iken, bazı ortamlarda asit ortamına göre daha hızlıdır (Staples, 2003). Ftalatların genel hidroliz mekanizması Şekil 3'te verilmiştir. Benzer hidroliz tepkimeleri, anaerobik şartların hakim olduğu ortamlarda da gerçekleşmekte ve di-ftalatlar mono-ftalatlara ve ftalik asite hidroliz olmaktadır. Fermentasyon aşamasında ise, ara ürünler asetik asite indirgenmektedir. Son aşamada ise; asetik asit veya CO₂ ve H₂ bileşimi ile metan gazı üretilmektedir (Vavilin ve diğerleri, 2005).



Şekil 3. Ftalat esterlerinin genel hidroliz mekanizması (Hanioka ve diğerleri, 2012).

Çiftçi (2012) tarafından yapılan evsel katı atık ve arıtma çamurlarındaki ftalatların anaerobik arıtılabilirliği konulu doktora çalışmasında beş farklı ftalat esteri seçilmiş ve bir yıl boyunca mevsimsel ve aylık olarak İstanbul'daki evsel atıksu arıtma çamurundaki konsantrasyonları incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda ise, DMP'in karbondioksit ve metana kadar olan hidroliz reaksiyonları aşağıda belirtilen şekilde verilmiştir.



Ayrıca, çalışmanın yapılan hiç bir anaerobik arıtma aşamasında kayda değer DEHP giderimi sağlanamadığı belirtilmiştir.

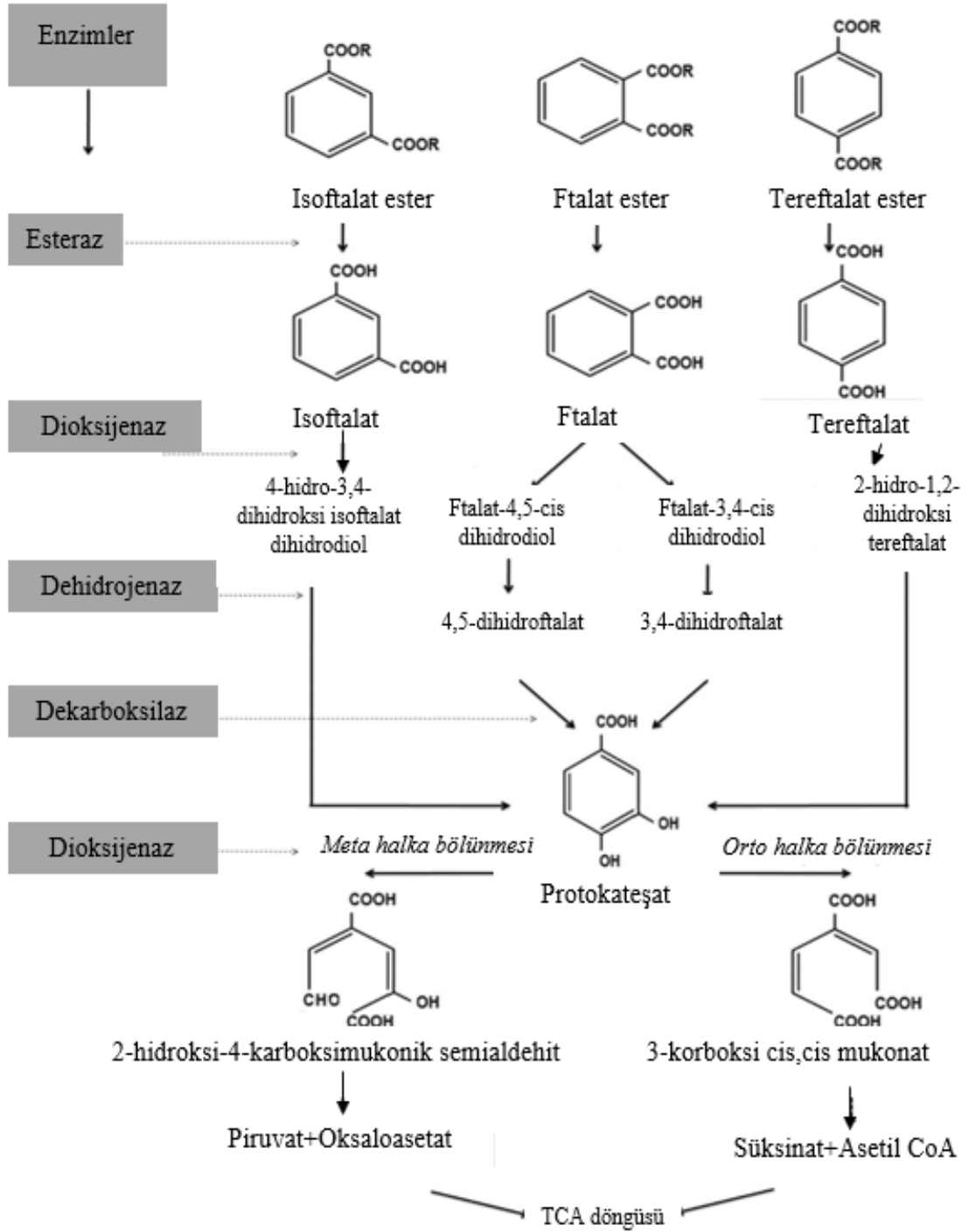
1.1.3.2. Fotodegradasyon

Kimyasal maddelerin organik ve inorganik fazlarda çözünme oranını ifade eden katsayıya oktanol-su ayrılım katsayısı (K_{ow}) denir. Kimyasal maddelerin organik ve inorganik fazlarda

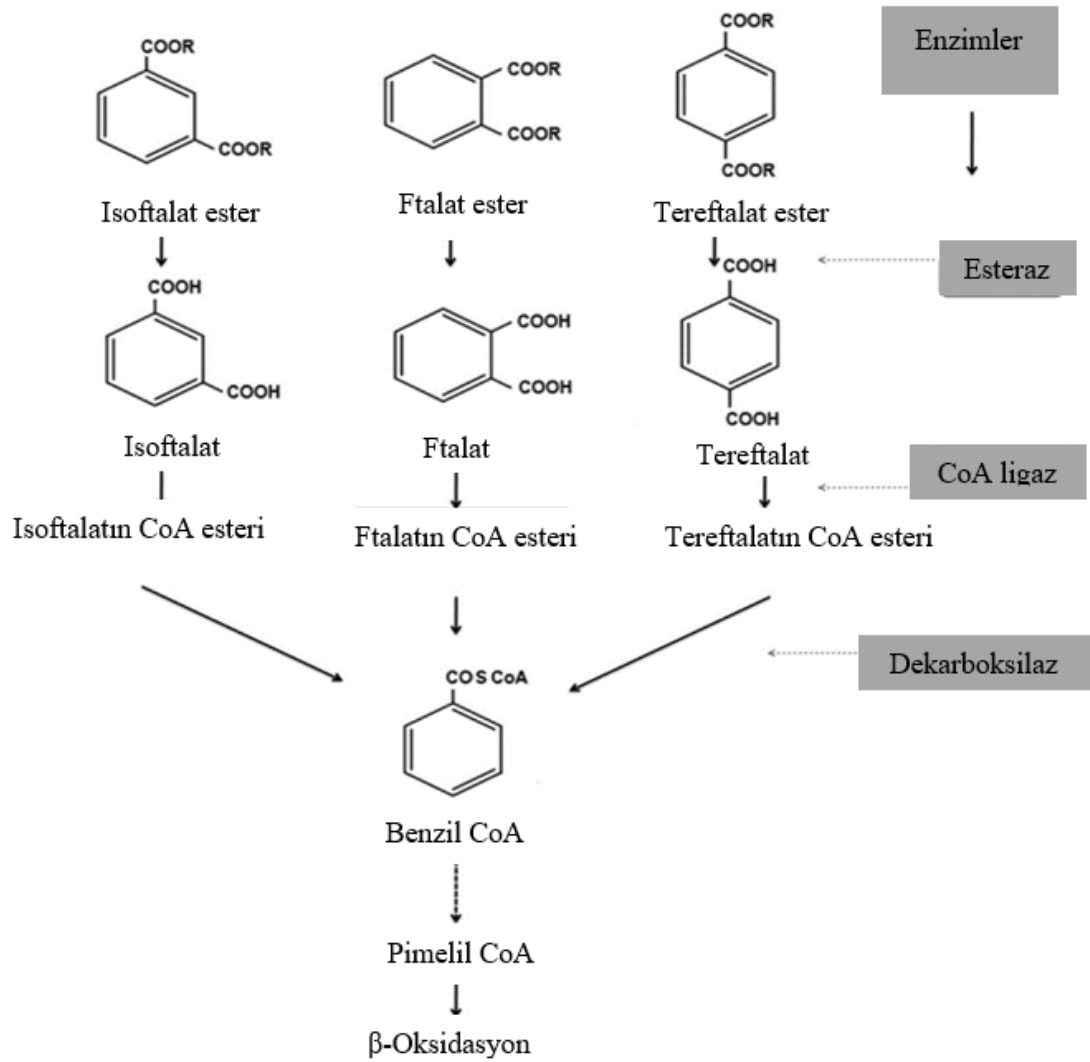
çözünme oranlarını ifade eden bu katsayı, yüksek olan ftalatlar yüzeylere ve organik maddelere kolayca geçme eğilimindedirler ve alkil bağlarının uzunluğu da fazladır. Uzunluk ne kadar artarsa o kadar hidrofobik özelliğe sahiptirler (Staples ve diğerleri, 1997a; Kang ve diğerleri, 2017). Ayrıca, molekül ağırlıklarının değişimi buharlaşma hızını etkilemekte, yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar daha yavaş buharlaşmakta, K_{ow} yüksek olan ftalatlar toprağa ve bitkilere geçişe eğilimlidir (Staples ve diğerleri, 1997b).

1.1.3.3. Biyodegradasyon ve biyotransformasyon

Deniz sedimentinde kısa alkil zincirlerine sahip (örneğin, DEP ve DBP gibi) FE'lerin, daha uzun alkil zincirli FE'lerden (örneğin, DEHP gibi) daha kolay degradasyona uğrar (Chang ve diğerleri, 2005; Liang ve diğerleri, 2008). Liang ve diğerleri (2008) ftalatların biyodegradasyonundaki farklılıklarının, hidrolitik enzimlerin ftatlara bağlanmasını engelleyen ve böylece hidrolizlerini engelleyen ftalat ester yan zincirlerinin sterik (iyonların ve moleküllerin şeklini konformasyonunu ve reaktivitesini etkileyen bağlayıcı olmayan etkileşimler) etkilerinden kaynaklandığını yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Chang ve diğerleri (2005), DEP, DBP ve DEHP için anaerobik degradasyon oranı sabitleri, 0.045, 0.074 ve 0.027 1/gün ve ilgili yarı ömürleri 15.4, 9.4 ve 25.7 1/gün olarak belirtmişlerdir. FE'lerin degradasyon sırasının DBP>DEP>DEHP olduğunu ve artan ester yan zincir uzunluğu ile azalan biyolojik bozunabilirlik arasında bir korelasyon olduğunu da yapmış oldukları çalışmada ifade etmişlerdir. Li ve diğerleri, (2005) dimetil ftalatın dimetil izoftalata ve dimetil tereftalata dönüştürüldüğünü; ara ürünleri ise, mono-metil ftalat, mono-metil izoftalat ve mono-metil tereftalat olarak tanımlamıştır. Das ve diğerleri (2021), FE'lerin aerobik ve anerobik degradasyon mekanizmasını çalışmalarında belirtmişlerdir (Şekil 4 ve 5).

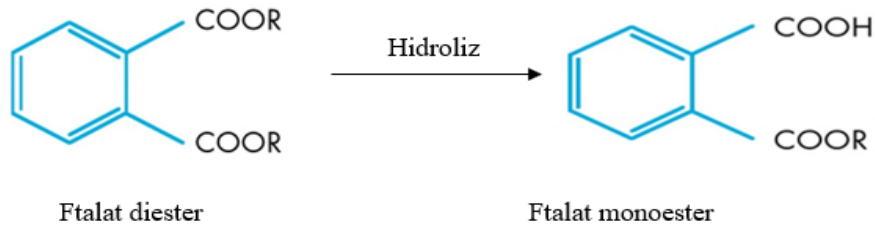


Şekil 4. FE'lerin aerobik degradasyon mekanizması (Das ve diğerleri, 2021, şekil modifiye edilmiştir).



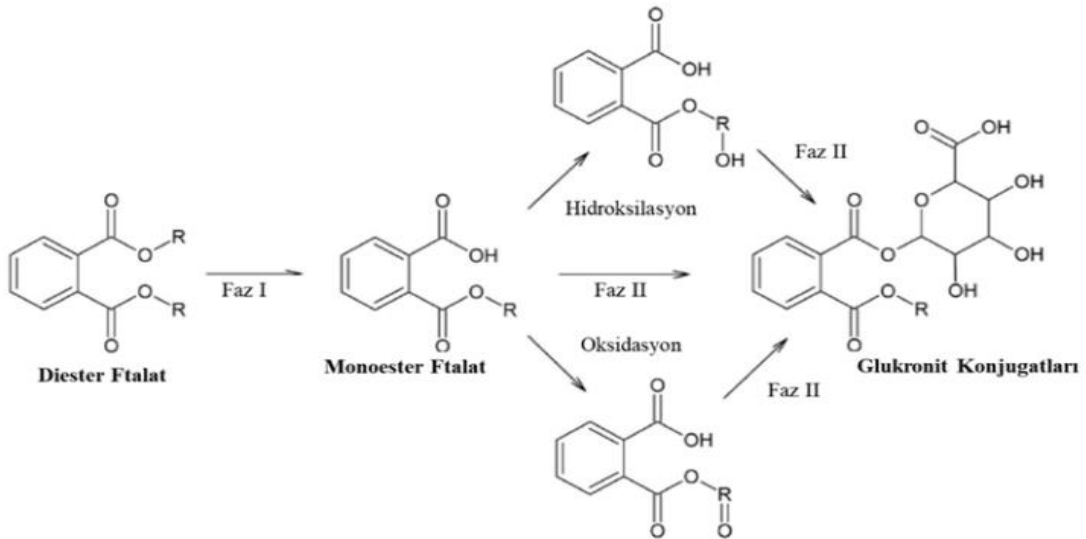
Şekil 5. FE'lerin anaerobik degradasyon mekanizması (Das ve diğerleri, 2021, şekil modifiye edilmiştir).

FE'ler vücuda alındıktan sonra hızlı bir şekilde metabolize olurlar ve ftalat diesterlerinin düşük molekül ağırlıklı olanların (örneğin; DEP gibi) hidrolizi ester bağlarından birinin hidrolizi (lipaz/esterazlar ile hidrolitik monoesterlerine dönüştürülmesiyle) başlar (Frederiksen ve diğerleri, 2007; Koch ve diğerleri, 2005) (Şekil 6).



Şekil 6. Ftalat esterinin faz-I hidroliz reaksiyonu.

Yüksek moleküler ağırlıklı ftalatlar ise, önce kendi hidrolitik monoesterlerine metabolize olur, daha sonra alkil zincirinin enzimatik oksidasyonundan sonra, (Şekil 7) monoesterler ve ftalatların oksidatif metabolitleri idrarda ve dışkıda değişmeden atılabilir. Bu ilk faz biyotransformasyon işlemidir. Faz-II reaksiyonu ile zehirli bir bileşik veya metaboliti glukuronik asitle konjugasyonu gerçekleşir, bu işleme glukuronidasyon denir. Bu işlem ftalat metabolitlerinin idrar atılımını kolaylaştırır. İnsanlarda serbest monoester atılımının yüzdesi, ftalat metabolitlerinin sulu çözünürlüğüne bağlı olarak değişir.



Şekil 7. Ftalatların faz-II konjugasyonu.

1.1.4. Mutajenite ve Toksikite Etkisi

Ftalat esterlerinin alkil bağ uzunluğu altı karbon veya daha yüksek olanları akut toksisite etkisi göstermezler (Wang ve diğerleri, 2014; Wang ve diğerleri, 2018). Bu nedenle, genellikle molekül ağırlığı düşük olan ftalat esterleri akut toksisite etkisi göstermektedirler. Staples (2003) çalışmasında akut toksisite değerlerini DMP için; 29-377 mg/L, DEP için; 10,3-131 mg/L, DBP için; 0,35-6,29 mg/L ve BBP için; 0,21-5,3 mg/L aralığında olduğunu belirtmiştir. Tablo 2’de Lethal doz (öldürücü doz) LD₅₀ değerleri, bazı ftalat esterleri için verilmiştir. DEHP, DBP, BBP ve DIBP’nin üreme sistemine toksik etkisi olduğu bilinmekte ve endokrin bozucu olarak kabul edilmektedir (ECHA, 2008, 2018). DEHP için 25, BBP için 500, DBP için 6,7 ve DIBP için 1250 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3. Bazı ftalat esterleri için LD₅₀ değerleri (Staples, 2003).

Ftalat Ester Tipi	Oral LD₅₀ mg/kg vücut ağırlığı	Dermal LD₅₀ mg/kg vücut ağırlığı
DMP	>5000	>12000
DEP	>9000	>20000
DBP	>8000	>20000
DiBP	>15000	>10000
DEHP	>30000	>24500
DINP	>10000	>3100
DIDP	>20000	>3600
DUP	>15800	>7900

Ftalat esterleri günümüzde çok fazla kullanılmalarından dolayı maruziyeti çok yüksek bir maddedir. İnsan vücuduna solunum, oral, dermal ve tıpta doğrudan hasta temasıyla alınmaktadır (European Commission, 2005; Green ve diğerleri, 2005).

Genellikle bu tip kimyasallar evlerde PVC içerikli pencere ve yer kaplamalarından gelen kokuların solunması yolu ile vücuda alınabilmektedir (FDA, 2003). Bu nedenle kapalı alanlarda iç mekan havasında tespit edilen ftalat konsantrasyonları, dış mekan konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Ev içi tozlarında da; DMP, DINP, DEHP, DIBP, ve BBP gibi ftalat esterleri tespit edilmiştir (Bamai ve diğerleri, 2014; Hopf ve diğerleri, 2014). Ayrıca, kentsel bölgelerdeki açık hava ftalat konsantrasyonlarının kırsal bölgelerdeki konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu yapılan çalışmalar ile belirtilmiştir (Carlstedt ve diğerleri, 2013; Rudel ve Perovich, 2009; Chen ve diğerleri, 2018; Lee ve diğerleri, 2019).

Ağız yolu ile plastik esaslı her türlü malzemeden (gıda ambalajlarından, ilaç drajelerinden, bebeklerde biberonlardan diş kaşıyıcılardan, dermal olarak özellikle çocuk oyuncaklardan, bakım ürünlerinden, sabun, şampuan ve saç kremi, saç spreyi, parfüm, kolonya, tıbbi malzemeler (kan torbaları, kan transfüzyonu, serum, hasta sondaları, diyaliz torbaları gibi) medikal malzemeler yolu ile insan vücuduna alınabilmektedir (FDA, 2003).

1.1.5. Ftalat esterler için getirilen yasal düzenlemeler

Son yıllarda FE'leri için çoğu ülkede politikalar geliştirmiş ve yasalar oluşturulmuştur. USEPA tarafından ftalat esterleri yarattığı sağlık riskleri nedeniyle “endişe yaratan kimyasallar” (Chemicals of Concern) listesine aday olarak eklemiştir (USEPA, 2007). Avrupa Birliğindeki belirli bazı ülkelerde, ftalat esterinin oyuncaklarda ve kozmetik ve kişisel bakım ürününde kullanımı yasaklanmıştır (Ramzi ve diğerleri, 2018) Özellikle, altı ftalat esterinin (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP ve DnOP) öncelikli izlenmesi gereken kirleticiler grubuna alınması sağlanmıştır. Avrupa Birliği-Su Çerçevesi direktifi (AB-SÇD), öncelikli olarak DEHP bileşimini, Avrupa Birliği sınırlarındaki suların kalitesini arttırmak amacıyla belirlenen listelenmiş öncelikli kirletici kimyasal maddelerden biri olarak nitelendirmiştir.

Belirli kirleticiler, yerel risklere sebep olan tehlikeli maddeler olup, su kalitesini bozan ve önemli ölçüde deşarj edilen maddeler olarak literatürde tanımlanmaktadır. Kirletici grupları için değerlendirme yapılırken, Çevresel Kalite Standartları (ÇKS) kullanılmaktadır. ÇKS, belli bir kirleticinin ya da kirletici grubunun suda, dip çamurunda, veya biyotadaki insan sağlığı ve çevreyi korumak için belirlenmiş olan sınır konsantrasyon seviyelerini ifade etmektedir.

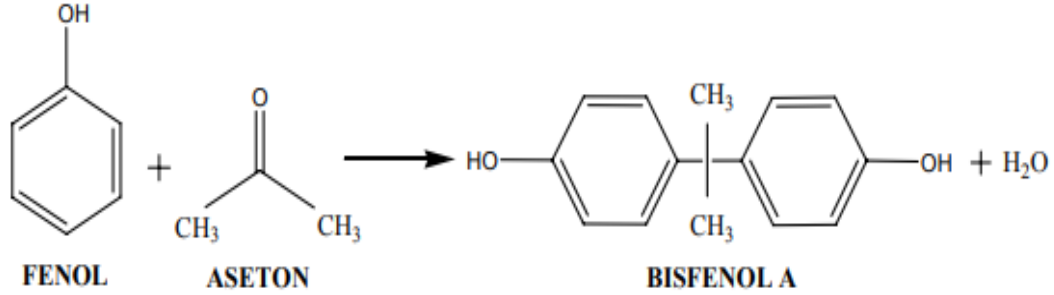
Ülkemizde ise, Orman ve Su İşleri Bakanlığı (11.02.2014 tarih ve Resmi Gazete Sayısı: 28910) tarafından oluşturulan yüzeysel suları ve yeraltı sularının izlenmesine dair yönetmelikte öncelikli maddeler EK-1 içinde tanımlanmaktadır. Ancak, endokrin kirletici grubu içinde verilen DEHP'nin değerlendirmeye alınan tek ftalat ester olduğu ilgili yönetmelikte belirtilmektedir.

1.2. Bisfenol-A

1.2.1. Fiziko-kimyası

Bisfenol-A [2,2-bis (4-hidroksifenil) propan], iki fonksiyonel metil grubu içeren bir metil köprüsü ile birbirine bağlanmış iki fenol halkasından oluşan polikarbonat moleküllerinin

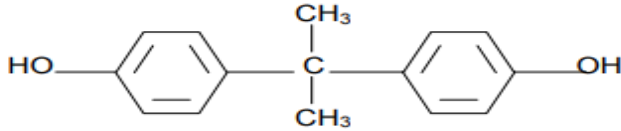
birleşmesiyle elde edilen bir tür organik bileşiktir (Krishnan ve diğerleri, 1993). BF-A'nın fenol ve aseton dan kondensasyon reaksiyonu Şekil 8'de ve fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3'te verilmiştir (Prokop ve diğerleri, 2004).



Şekil 8. BF-A'nın fenol ve aseton dan kondensasyonu (Prokop ve diğerleri, 2004).

BF-A, yüksek su çözünürlüğüne sahip, ester bağları ile epoksi reçinelere ve PVC'lere bağlanabilmektedir. Ester bağlarının hidrolizi ancak sıcaklık, asidite ve ısı gibi çevresel faktörlere bağlı olarak artabilmektedir (Cwiek-Ludwicka, 2015). Özellikle, düşük pH değerine sahip çözeltilerin içine PVC'lerden BF-A monomerlerinin sızıntısının daha yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir (Michalowicz, 2014). Ayrıca, BF-A içeren şişelerde; şişelerin içerisindeki sıvıya BF-A'nın geçme oranı, içinde bulunan sıvının kimyasal özelliğine de bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Etanol ve su karışımı içeren bir sıvıda, BF-A sızıntısı sadece su içeren PVC plastik şişelere oranla daha hızlı iken, zeytinyağı içeren PVC plastik şişelerde ise ihmal edilebilecek derecede az miktarda olduğu belirlenmiştir (Mercea, 2009). Yüksek sıcaklık koşullarında epoksi reçinelerden BF-A salınımını artırdığı gösterilmiştir (Nam ve diğerleri, 2010). Pastörizasyon işlemi sırasında besinlerin konulduğu, yapımında epoksi reçine kullanılmış teneke kutuların ısı 100 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Bu sıcaklık artışının BF-A'nın polimerlerden 18 kat daha hızla salınmasına yol açtığı ortaya konmuştur. Ayrıca, kutularda kullanılan epoksi reçinelerden salınan BF-A konsantrasyonu ile kalaylı gıda maddelerinin pastörizasyon sıcaklığı arasında bir ilişki olduğu da belirtilmiştir. Pastörize edilmeyen aynı ambalajla paketlenmiş besinlere BF-A sızıntısının önemli ölçüde olduğunda aynı çalışmada gösterilmiştir (Michalowicz, 2014).

Tablo 4. BF-A'nın fiziko-kimyasal özellikleri (Johnson ve Harvey, 2002; Kosky ve Guggenheim, 1991).

CAS numarası	80-05-7
IUPAC adlandırması	2,2-bis (4-hidroksifenil) propan
Molekül ağırlığı	228,29
Moleküler formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Yapısal formülü	(CH ₃) ₂ -C-(C ₆ H ₄ -OH) ₂
Yapısal formülü	
Suda çözünürlük	300 mg/L (25 °C'de)
Uçuculuğu	193 °C (1 atm basınçta)
Erime sıcaklığı	153-156 °C (Üretim sürecine bağlı olarak)
Kaynama sıcaklığı	220 °C (0,5 kPa)
Alevlenme sıcaklığı	270°C
Buhar basıncı:	5,3×10-9 kPa (25 °C'de)
Bağıl yoğunluk	1,1-1,2 kg/m ³ (25 °C)
Patlayıcı limit	Minimum patlayıcı konsantrasyonu 0,012 g/L'dir. (Oksijen konsantrasyonu>%5)
Log K_{ow}	3,32
Oksitleyici özellikler	Oksitleyici değildir.

1.2.2. Üretimi ve Kullanım Alanları

BF-A'nın dünyadaki yıllık üretimi ortalama 5 milyon tondur. Çin, ABD, Güney Kore ve Almanya ana üretici ülkelerdir. Türkiye, BF-A'nın genellikle ithalatını yapmakta ve iç piyasada ise, yan ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ülkemizde PAGEV (2020/9)

verilerine dayanarak plastik mamul üretimi 2019 yılında 9,2 milyon tona (PAGEV, 2020; TUIK ve ITC Trade Statistics) ulaştığı belirtilmiştir. Üretilen plastik mamullerin bir kısmı ihraç edilirken iç pazar tüketimi 2018 yılının ilk 6 aylık döneminde 4 milyon 512 bin ton olarak gerçekleşmiştir (PAGEV, 2020/9).

Bisfenoller, polikarbonat ve epoksi reçineleri üretimi için kullanılan kimyasal bir grup olup en çok kullanılan bileşik, BF-A'dır. 1891 yılında Dodds ve Lawson tarafından ilk defa sentetik östrojen olarak sentezlenmiş olan BF-A, ancak, östrojenik etkinliğinin az olduğu fark edilince, 1950'lere kadar arka planda kalmıştır. 1950'lerden sonra polivinil klorür gelişimi ile, BF-A plastik sanayisinde kullanılmaya başlanmış (Cousins ve diğerleri, 2002; Staples ve diğerleri, 1998), ve Dünya genelinde en fazla üretilen kimyasal maddelerden biri haline gelmiştir (Vandenberg ve diğerleri, 2009). Polikarbonat plastiklerin (%70'lik oranla) ve epoksi reçinelerin (%26'lık oranla) imalatında yaygın olarak kullanılan (Tsai, 2006) ve normal şartlar altında renksiz, kokusuz ve katı yapıya sahip bir kimyasaldır (Podlipna ve diğerleri, 2007).

Epoksi reçineler de, sebze, bira, alkolsüz içecekler, süt tozu ve deniz ürünleri gibi gıdaların ambalajlanmasında (Maragou ve diğerleri, 2006), metal gıda kutularının iç yüzeyinin kaplanmasında, şarap ve su gibi sıvıların bulunduğu büyük depolama kapları ile değişik tiplerdeki gıda taşıyıcılarının yapımında (Garcia ve diğerleri, 2004) kullanılmaktadır.

Polikarbonatlar da; biberonlar (Maragou ve diğerleri, 2006), su şişeleri gibi değişik plastik ürünlerin ve cam malzemelerinin iç yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmaktadır (Matsumoto ve diğerleri, 2002). Ambalaj kaplamasında kullanılan BF-A gıda yapısına karışmakta (migrasyon), gıda bileşenleri ile reaksiyona girerek yeni bileşiklerin sentezini de tetikleyebilmektedir. Son on yıldaki toksik etkileri kapsamlı bir şekilde çalışılan endokrin bozuculardan biridir.

1.2.3. Çevresel Dağılımı ve Davranışı

Çok fazla üretimi ve kullanımı olan bu kimyasalın çevreye sızabilmesi ve kronik maruziyet yaratabilmesinden dolayı, son dönemlerde tehlike arz etmektedir. BF-A'nın büyük miktarlarda çevreye katılması;

- plastik üretim süreçleri sırasında oluşan atıklar (Wang ve diğerleri, 2006),

- yeterince arıtılmadan yüzey suyuna kanalizasyon yoluyla verilmesi (Şişe, 2011), depolanma alanlarındaki kaçaklar,
- taşımacılık sırasında meydana gelen kazalar sonucu gerçekleşmektedir.

Bununla birlikte, arıtmaya tabi tutulan pek çok kıyı alanlarında BF-A'nın uzaklaştırılmasına rağmen sucul ortama girişleri halen tehlikeli boyutlarda olduğu bildirilmektedir (Ying ve diğerleri, 2002; Geens ve diğerleri, 2012). Çevreye dağılan BF-A'ı, biyolojik olarak yıkılıp, sedimente adsorbe olmaktadır. Muhtemelen yüzeysel sularda ve atmosferde foto-kimyasal yıkıma uğramaktadır. BF-A çevresel kirletici miktarı hakkında yapılan pek çok çalışmada (Zhao ve diğerleri, 2018; Kryłow ve Rezka, 2017; Repossi ve diğerleri, 2016; Ghazali ve Johari, 2016; Corrales ve diğerleri, 2015; Robinson ve diğerleri, 2009; Basheer ve diğerleri, 2004; Fromme ve diğerleri, 2002) özellikle yüzey suları için farklı konsantrasyonlar gösterdiği bilinmektedir.

Corrales ve diğerlerinin (2015) yaptığı çalışmada, yüzey sularındaki BF-A düzeyinin 56 µg/L'ye ve atık su arıtma tesislerinden çıkan sulardaki BF-A düzeyinin ise, 370 µg/L'ye kadar çıkabildiği tespit edilmiştir.

Rocha ve diğerlerinin (2013) yaptığı çalışmada, BF-A'nın genellikle yüzey suyunda düşük konsantrasyonlarda olduğunu Portekiz nehirlerinde 28,7 ile 98,4 ng/dm³ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Stachel ve diğerlerinin (2003), Almanya'da Elba nehir sularında yapmış olduğu çalışmada yüzey suyunda 4-92 g/dm³ ve sedimentte 10-380 g/kg, BF-A konsantrasyonlarını tespit etmişler ve yüzey suyunda da güçlü kirlenmelerin olabileceğini ifade etmişlerdir. Bu durum da özellikle BF-A'nın yüzey sularındaki dağılımının farklı ülkelerin sınırlarından geçen aynı nehirlerde bile farklılık gösterebildiği şeklinde bildirilmiştir (Stachel ve diğerleri, 2003).

BF-A'nın çevrede dağılımı fiziksel özelliklerine de bağlıdır. Suda çözünürlüğü litrede 120-300 mg'dır (Staples ve diğerleri, 1998). Alkali ortamlarda çözünürlüğü artmaktadır. BF-A'nın sudaki yarı ömrü 1-4 gün arasında, sedimentte ise 28 gün olarak belirtilmiştir (Klecka ve diğerleri, 2001). Biyolojik arıtma yapılan bölgelerde BF-A daha düşük seviyelerde ortama ulaşmaktadır. Hızlı biyolojik parçalanmaya sahiptir (Klecka ve diğerleri, 2001). Amerikan Çevre Koruma Ajansı tarafından BF-A'nın sucul organizmalar da birikiminin söz konusu olmadığını bildirmiştir (Staples ve diğerleri, 1998).

BF-A'nın atmosferdeki miktarı ile ilgili, Asya Kuzey Amerika ve Avrupa kıtalarında oldukça geniş bir alanda yapılan çalışmalarda (Berkner ve diğerleri, 2004; Corrales ve diğerleri, 2015; Fu ve Kawamura, 2010; He ve diğerleri, 2009; Rudel ve diğerleri, 2001), ev, iş yeri içindeki hava kalitesi, dış mekanlarda bulunan hava kalitesi ve plastikleri aktif olarak üreten iş yerlerinin BF-A konsantrasyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Konut ve ticari binalarda BF-A konsantrasyonlarının dış havaya göre yüksek olduğu, maksimum BF-A iç hava seviyenin ise Çin Halk Cumhuriyeti'nde reçine fabrikalarında olduğu bildirilmiştir ($>50,00 \text{ ng/m}^3$). 2011 yılında atmosfere salınan BF-A'nın yılda 100 tonun üzerinde olduğu bildirilmiştir (Bloom ve diğerleri, 2016; Vandenberg ve diğerleri, 2013; Corrales ve diğerleri, 2015). Bununla birlikte bisfenol-A'nın hızlı foto-oksidasyon yarı ömrüne sahip, uçuculuğunun ve hava emisyonunun düşük olması gibi özelliklerinden dolayı atmosferdeki varlığının ihmal edilebilir özellikte olduğunu öne sürmüşlerdir.

Bisfenol-A, evsel ve elektrik atıklarının yakılması, sprey boyamaları ve iç mekanlarda epoksi temelli zemin malzemeleri, yapıştırıcılar, boyalar, elektronik malzemeler gibi ürünlerden buharlaşması veya sızıntı yoluyla evdeki havaya ve oradan da atmosfere salınabilmektedir (Corrales ve diğerleri, 2015).

1.2.4. Mutajenik etkisi

Bisfenol-A, maruziyetinden ve biyoakümülyasyondan kaynaklanan zararlı etkileri hakkında yapılan bakteri mutasyon çalışmaları sonucunda BF-A'nın mutajenik olmadığı belirtilmektedir (Haworth ve diğerleri, 1983; Schweikl ve diğerleri, 1998). Jalal ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada plasenta ve fetüste yüksek konsantrasyonda BF-A ($1-104 \text{ ng/g}$ doku) tespit etmişler ve plasentadaki BPA birikiminin, tamiri kolay tek zincirli DNA kırıklarından hataya meyilli çift zincirli DNA kopmalarına kadar birçok tehlikeye sahip olacağını belirtmişlerdir. BF-A'nın genotoksik aktivite gösterdiğini Tiwaria ve diğerleri, yaptıkları çalışma belirtmişlerdir (2012).

Bisfenol-A düşük akut inhalasyon toksisitesi göstermektedir (Nitschenke ve diğerleri, 1985). Akut oral toksisitesinin belirlenmesi için yapılan bir çalışmada 5'er adet dişi ve erkek (*Sprague-Dawley*) sıçana oral yolla BF-A ($2000-5000 \text{ mg/kg}^{-1}$) verilmiş ve erkeklerden 1'inin ve dişilerin (5000 mg kg^{-1} konsantrasyonunda) hepsinin öldüğü, dişilerin erkeklerden daha hassas olduğu belirtilmiştir (ECB, 2003).

1997'e kadar BF-A için gözlenen en düşük ters etki düzeyi (LOAEL) 50 mg/kg/gün olarak kabul edilmiştir (Vom Saal ve diğerleri, 2005; Welshons ve diğerleri, 2006). Bu değer EPA'nın referans dozu hesaplamalarında kullanılmıştır. Amerika Ulusal Toksikoloji programı 2001'de USEPA'nın belirttiği bu referans değerinin altında zararlı etkilerinin görülebileceğine de dikkat çekmiştir. 2002 yılında SCF tarafından BF-A için dayanılabilen günlük miktar (TDI) 0,01 mg/kg, 2006 yılında EFSA geniş kapsamlı yaptığı risk değerlendirmesi sonucunda, BF-A'nın TDI miktarı 0,05 mg/kg bw/gün (günde, vücut ağırlığı başına mg/kg), 2008 yılında TDI miktarı 0,05 mg/kg bw/gün olacak şekilde EFSA tarafından yeniden onaylanmıştır. Ulusal Çevre Sağlığı Enstitüsü (NIEHS) 2009'da BF-A'nın toksisitesi ile ilgili yeni bir çerçeve belirlemek amacıyla bir çalışma başlatmış ve BF-A için düşük doz 10^{-7} M olarak belirlenmiştir (Derelioğlu ve diğerleri, 2017).

BF-A'nın insanlarda düşük dozlarda bile endokrin ve immün sistem üzerine olumsuz yönde etkileri olduğu bazı güncel literatür çalışmalar da belirtilmektedir (Zhou ve diğerleri, 2017; Fang ve diğerleri, 2016; Hessel ve diğerleri, 2016; Inagaki ve diğerleri, 2016; Kundakovic ve diğerleri, 2011) BF-A'ya maruz kalmanın dolaşım, solunum ve boşaltım sistemi üzerine olumsuz etkileri ve meme kanseri gibi kronik hastalıkları ortaya çıkarabileceği bildirilmiştir (USEPA 2017) standart prosedürlerine göre, BF-A'nın balıklar ve omurgasızlar üzerinde mutajenik etkisinin olmamasına rağmen zayıf bir toksisite gösterdiği rapor edilmiştir (Alexander ve diğerleri, 1988; Schweikl ve diğerleri, 1998). BF-A'ya maruz kalan kahverengi alabalıkta düşük sperm kalitesi gözlemlenmiştir (Lahnsteiner ve diğerleri, 2005).

Moreman ve diğerleri (2017), çalışmalarında Zebra balığı embriyo larvalarında bisfenollerin (BF-A, BF-S, BF-F ve BF-AF) toksisitesi ve teratojenik etkilerini değerlendirmişlerdir. Bisfenol bileşiklerinin zebra balığında östrojenik tepkilere neden olduğunu ve özellikle, hedef dokular arasında kalp, karaciğer, eklem halkaları, kas, ve yüzgeçlerde etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

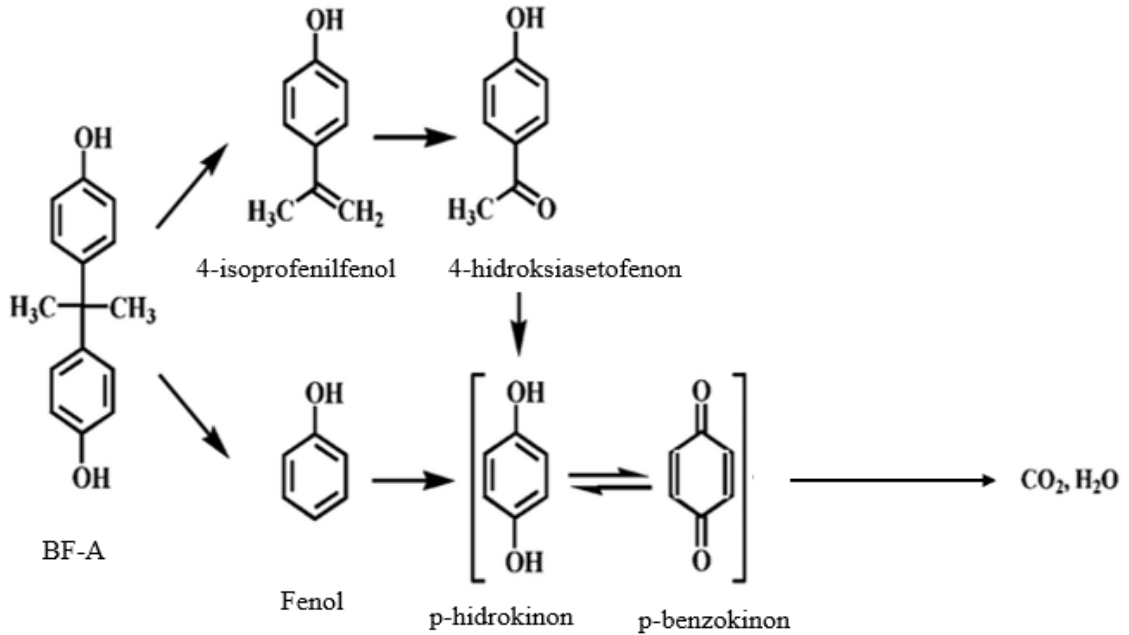
BF-A'nın su omurgasızları için en toksik ve balıklar için daha az toksik olduğunu, amfibiler için toksisitesi gelişimsel aşamalar arasında farklılıklar gösterdiği belirtilmiştir (Denoncourt ve diğerleri, 2016).

1.2.5. Degradasyon ve Biyodegradasyon

Reaktif oksijen türlerinin varlığında BF-A çevrede bozunması daha kolay olmaktadır. Ayrıca, superoksit anyon, hidroksil radikal, yağlar ve sodyum klorür'ün BF-A'nın bozulmasını

hızlandırabilmektedir. (Kang ve Kondo, 2002a; Şişe, 2011). Lobos ve diğerleri (1992), atık su arıtma tesisinden izole edilen BF-A'nın %60'nın CO₂'e kadar parçalanmakta, %20'sinin hücrede lipit granülleri içinde, hücre içi sitoplazmik membranlarda depolanıp, diğer %20'lik bölümünün de çözünmüş organik bileşiklere kadar indirgenmektedir.

Zhu ve diğerlerinin (2018) yapmış olduğu çalışmada, BF-A degradasyonunda fenol, p-benzokinon, 4-isopropenilfenol ve 4-hidroksiasetofenon gibi dört aromatik ara ürün belirlenmiş, bu ara ürünlere göre, BF-A degradasyonu sırasında birkaç farklı mekanizmanın meydana gelebileceğini ifade etmişlerdir. İlk olarak, BF-A, bir elektron kaybederek, BF-A radikallerinin meydana geldiğini, ikinci olarak, isopropil ve benzen halkası arasındaki bağın, daha yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle sülfat radikalleri tarafından koparıldığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, BF-A'nın Şekil 9'da belirtildiği gibi CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalandığını ifade etmişlerdir.



Şekil 9. Bisfenol-A'nın degradasyon yolları (Zhu ve diğerleri, 2018)

Sharma ve diğerleri (2016), BF-A'nın sulu çözeltilerdeki, degradasyon mekanizmasını araştırdıkları çalışmada; BF-A'nın birkaç yolla degradasyona uğradığını, fakat,

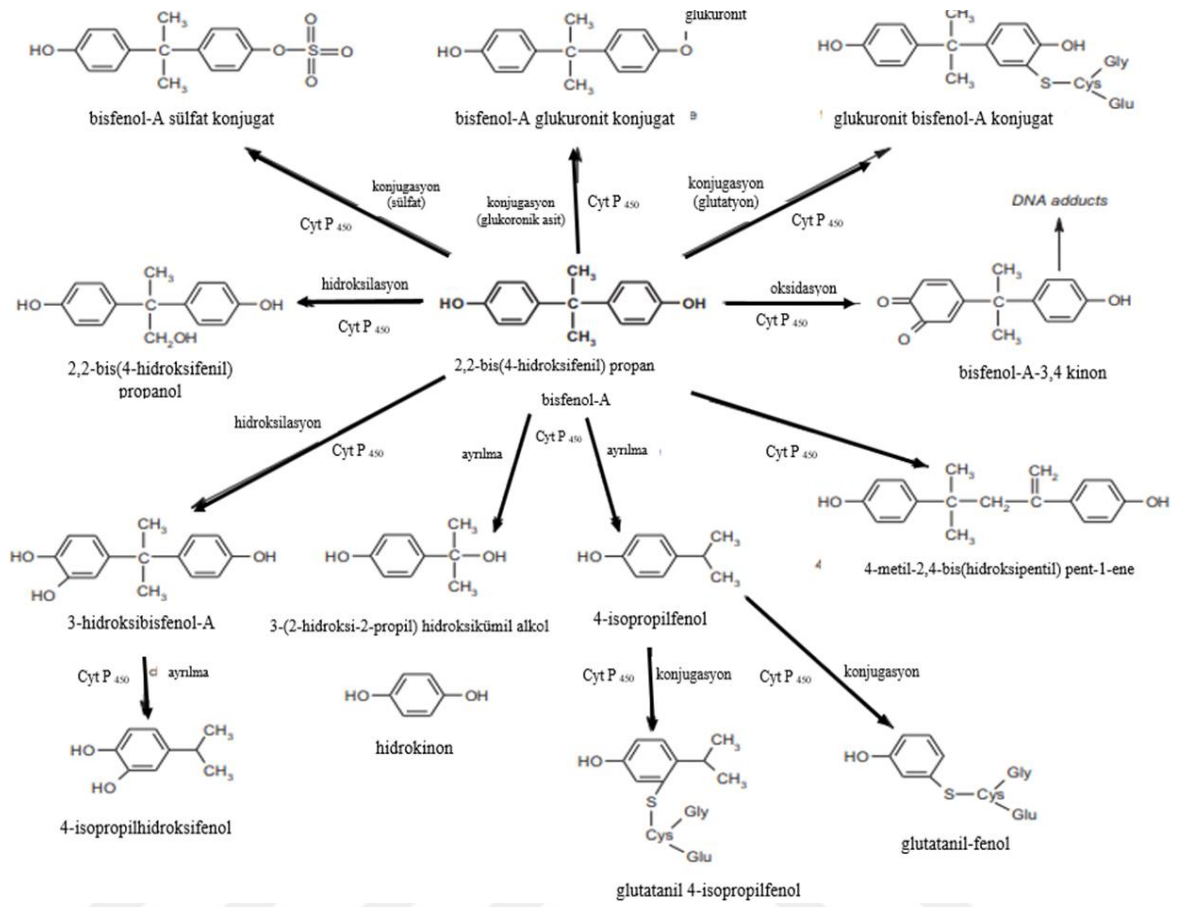
hidroksilasyonun, ardından dehidrasyon mekanizmasının daha aktif bir yol olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, Sülfat (SO_4^-) radikallerinin bisfenol-A oksidasyonunda daha verimli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yang ve diğerlerinin (2015b) BF-A'nın anaerobik koşullar altında biyodegradasyon potansiyelini araştırdıkları çalışmada; nitrat veya sülfat azaltıcı koşullar altında nehir sedimentindeki 120 günlük inkübasyondan sonra, sediment mikrokozmoslarında BF-A'nın yüksek oranda (%93 veya 89) bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışma verilerine göre; *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Firmicutes*, *Gemmatimonadetes*, ve *Actinobacteria* sedimentte BF-A'yı biyodegradasyona uğratan ana bakteri gruplarıdır.

Ying ve diğerleri (2003), BF-A'nın deniz sedimentinde ve deniz suyunda aerobik koşullar altında nispeten hızlı bir şekilde bozulacağını, ancak anoksik koşullar altında çok daha uzun süre kalıcılık gösterebileceğini ifade etmişlerdir. Voordeckers ve diğerleri (2002) ise, BF-A'nın anaerobik ve aerobik koşullarda degradasyonunda BF-A'nın parçalanmasının 162. gün sonunda aerobik koşullarda parçalanmasının anaerobik ortama göre daha hızlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Im ve Löffler (2016), *karasal ve sucul ortamlarda bisfenol-A'nın durumu* adlı derleme çalışmasında; oksijen varlığında, çeşitli bakteri, mantar, yosun ve hatta daha yüksek bitki taksonlarının BF-A'yı metabolize ettiklerini, ancak, anaerobik mikrobiyal bozulmanın tam olarak belgelenmediğini; son çalışmalara göre, abiyotik süreçlerin oksijen yokluğunda BF-A dönüşümüne ve mineralizasyonuna aracılık ettiğini, BF-A'nın anoksik koşullar altında bozunmaya yatkınlık göstermekte olduğunu ifade etmişlerdir.

BF-A'nın biyodegradasyonunda iki metabolizma yolu belirtilmiş; 4-hidroksibenzoik asit, 4-hidroksiasetofenon gibi ara bileşiklere ve karbondioksit kadar parçalandığı şeklindedir (Lobos ve diğerleri, 1992). BF-A'nın biyotransformasyonu ile ilgili metabolik döngü Şekil 10'da verilmiştir. Bu degradasyonun sonucunda 4-hidroksi benzoik asit, 2,2-bis (4-hidroksifenil)-1-propanol, 2,3-bis (4-hidroksifenil)-1,2-propandiol, 4-hidroksiasetofenon oluşmuştur. 2,2-bis (4-hidroksifenil)-1-propanol zayıf bir şekilde 2,3-bis (4-hidroksifenil)-1, 2-propandiol'e kadar parçalandığını, hidroksibenzoik asit ve 4-hidroksiasetofenon biyolojik olarak kolayca parçalanabildiğini tespit etmişlerdir (Lobos ve diğ., 1992).



Şekil 10. Memelilerde bisfenol-A'nın biyotransformasyon yolları (Michalowicz, 2014).

Nehir suyu ile yapılan bir çalışmada, BF-A biyodegradasyonunda bakteri sayısı ve ortam sıcaklığının etkili faktörler olduğu belirtilmiştir (Kang ve Kondo, 2002b).

BF-A'nın topraktaki biyodegradasyonu sudaki kadar hızlı olmadığı ve çok uzun zaman aldığı Fent ve diğerleri, (2003) çalışmalarında ifade etmişlerdir. Çalışmada ¹⁴C ile işaretli BF-A kullanılmış, ancak, 120 gün sonunda (inkübasyon) işaretli karbondioksit örneklerinin toplanabildiği belirtilmiştir.

BF-A'nın polikarbonat plastik tüplerden deniz ve nehir suyuna çözünerek geçmesi ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, 11 ng/gün deniz suyu için, 4,8 ng/gün nehir suyu için ve kontrol suyu için 37 °C sıcaklıkta 0,8 ng/gün de çözünerek suya geçtiği tespit edilmiştir (Sajiki ve Yonekubo, 2003).

1.2.6. Bisfenol-A için Getirilen Yasal Düzenlemeler

Bisfenol-A'nın açıklanan etkilerinden dolayı, kullanımını ile ilgili sınırlama ve yasaklamalar Dünyanın pek çok ülkesinde son dönemlerde gündeme gelmiştir. Avrupa Komisyonu 2011'de tüm Avrupa ülkelerinde, BF-A'nın bebek biberonlarında kullanımını yasaklamış (Rogers ve diğerleri, 2013), polikarbonat beslenme şişelerinin üretiminde BF-A kullanımını sınırlandırmıştır (EFSA, 2015). Ambalajlardan gıda içine toksik maddelerin migrasyonu önemli bir sağlık sorunudur (Arvanitoyannis ve Bosnea, 2004). Bu bulaşma gıdanın tat ve koku özelliklerinin bozulmasına ya da niteliksel değişikliklere neden olmakta, sonuçta; insan sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Avrupa Birliği'nin Bilimsel Gıda komitesi (Scientific Committee for Food-SCF) ilk kez 1986'da, gıda içine migrasyonu değerlendirmeye almış, direktifler ve limitler oluşturmuştur. Ancak, Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration-FDA) tarafından herhangi bir limit oluşturulmamıştır (Tsai, 2006). FDA ise, 2013'te BF-A içeren reçinelerin yiyecek paketleme ya da kaplama malzemesi olarak kullanımını yasaklamıştır (Usman ve Ahmad, 2016).

Endokrin bozucular ile ilgili olarak Avrupa Birliğinde yapılan uluslararası çalışmalar aşağıda liste halinde verilmiştir:

- 1999/706/EU Endokrin Bozucular Kimyasallar için Strateji Belgesi
- 2000/60/EC Su Çerçeve Direktifi, Su Politikaları
- 2008/105/EC Çevre Kalite Standartları
- 2012/528/EU Biyosidal Ürünler Direktifi
- 2013/39/EU Öncelikli Maddeler
- 2016/350/EC Bitki Koruma Ürünleri ve Biyosidal Ürünler

Ülkemizde de Sağlık Bakanlığı Kararı ile, 1 Haziran 2011 tarihinden itibaren BF-A içeren bebek biberonlarının üretimi ve satışı yasaklanmıştır. Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 2011 Haziran ayında, BF-A içerikli biberonlar ve diğer beslenme gereçleri toplatılmıştır (İşçioğlu, 2015). Ancak, halen birçok yiyecek ve içecek saklama kaplarının üretiminde bu kimyasal madde kullanılmaktadır.

1.3. Literatür Özeti

1.3.1. Ftalat esterler

Ftalat esterleri ile ilgili Dünya literatüründe yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Zhang ve diğ. 2020; Arfaeina ve diğerleri, 2019; Malem ve diğerleri, 2019; Cheng ve diğerleri, 2019; Ramzi ve diğerleri, 2018; Zhao ve diğerleri, 2018; Zhang ve diğerleri, 2018a; Saeed ve diğerleri, 2017; Li ve diğerleri, 2016; Chen ve diğerleri, 2017; Gao ve Wen, 2016; Olutona ve diğerleri, 2016; Kang ve diğerleri, 2016; Adeogun ve diğerleri, 2015; Zhang ve diğerleri, 2015; Yang ve diğerleri, 2015a; Gao ve diğerleri, 2014; Zheng ve diğerleri, 2014; Liu ve diğerleri, 2014; Wang ve diğerleri, 2014; Ünlü ve diğerleri, 2014; Giam ve diğerleri, He ve diğerleri, 2013; Ünlü ve diğerleri, 2012; Ünlü ve diğerleri, 2011; Fatoki ve diğerleri, 2010; Wang ve diğerleri, 2008; Fernandez ve diğerleri, 2007; Teil ve diğerleri, 2006; Tolun ve diğerleri, 2006; Klamer ve diğerleri, 2005; Pekey, 2004; Lin ve diğerleri, 2003; Sun ve diğerleri, 2003; Fromme ve diğerleri, 2002; Yuan ve diğerleri, 2002; Vitali, 1997; Staples ve diğerleri, 1997a; Tan, 1995; Chan ve Meek, 1994; Jeng, 1986; Tuğrul ve Markoç, 1990; Wams, 1987; Larson ve diğerleri, 1986; Thuren, 1986).

Zhang ve diğerleri (2020), Yangtze Nehri Haliç ve bitişiğindeki Doğu Çin Denizi'nin su-sediment örneklerinde 16 ftalat esterinin mevsimsel değişimleri ve çevresel risklerini araştırmışlardır. FEs konsantrasyonlarının, en yüksek kış mevsiminde, en düşük yaz mevsiminde olduğunu tespit etmişlerdir. FEs konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimin, Yangtze Nehri'nden gelen seyreltilmiş sudan kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Toplam FEs konsantrasyonlarını 165-48300 ng/g, ka. arasında ve seviyelerinin sedimentte deniz suyundan daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Bu bulguların, FE'lerin güçlü lipofilitesine veya hidrofobikliğinden kaynaklandığını; bu nedenle, FE'ler partikül madde veya diğer organik makromoleküllere (örn. hümik madde gibi) kolayca emilebilir hale geldiğini ve tortuda kolayca absorbe olabileceğini belirtmişlerdir.

Arfaeina ve diğerleri (2019), Basra Körfezi kıyı sedimanlarında endüstriyel, kentsel, tarım, ve Asalouyeh Limanı kıyıların doğal saha istasyonlarından 26 sediment örneğinde bir sene boyunca 16 FE'i araştırmışlar, toplam FEs miktarları 4,26-94,01 µg/g aralığında ve DEHP, DnBP, BBP, DnOP baskın olarak bulmuşlardır. Kirlilik kaynağı olarak endüstriyel ve tarımsal faaliyetleri vurgularken, Asalouyeh kıyılarındaki sedimentlerin FE'lerle yoğun bir şekilde kontamine olduğunu, sudaki organizmalar ve bentik topluluklar üzerinde potansiyel

ekotoksikolojik etkiler gösterdiğini ve bu nedenle, bölgedeki deniz ekosisteminin yetkililer tarafından daha fazla dikkatte alınması gerektiğinin ifade etmişlerdir.

Malem ve diğerleri (2019), Tayland'ın doğu kıyılarında, Chonburi, Rayong ve Chanthaburi bölgesindeki Pradu koyunda deniz suyunda ve sedimentte ftalat esterlerin miktarlarını araştırmışlardır. Seçilen alan Tayland'ın tanınmış sanayi ve ekonomi merkezi olan bölgedir. Çalışılan 6 ftalat esteri arasında, DEP ve BBP'nin hiçbir numunede tespit edilmemiş, DMP ve DnOP konsantrasyonları çoğu numunede çok düşük veya yok denecek kadar az konsantrasyonda tespit etmişlerdir. Pradu Körfezi'ndeki, DBP ve DEHP konsantrasyonu deniz suyunda sırasıyla; 0,23-0,77 ve 0,31-0,91 µg/L ve 20 sediment örneğinden 11'inde DBP (0,80 µg/g) ve DEHP (1,65 µg/g) baskın esterler olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, DBP ve DEHP konsantrasyonunun Pradu Körfezi'nde sedimentteki dağılımı hakkında genel bir bakış sağladığını ve Tayland'ın doğu kıyısında deniz suyu ve sedimentindeki ftalat konsantrasyonlarını belirleyen ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve diğerleri (2018a), Çin Changjiang Nehri ve Halici'nin deniz suyu ve sedimanlarda toplam 133 deniz suyu örneği ve 17 sediment örneği toplanmış, 16 ftalat esterinin konsantrasyonlarını, kirlilik koşullarını ve potansiyel ekotoksikolojik etkilerini ölçmüşlerdir. Toplam FEs'nin 0,48 µg/g ile 29,94 µg/g, ka. arasında değiştiğini ve kıyıda açık deniz bölgelerine doğru kademeli olarak arttığını tespit etmişlerdir. Sediment örneklerindeki FE seviyeleri su numunelerinden daha yüksek olduğunu ve onaltı ftalat esteri içinde DEHP, DnBP, DiBP baskın esterler olduğunu ifade etmişlerdir. DEHP ve DnBP konsantrasyonlarının çoğu sediment örneklerinde ERL'yi aştığını belirtmişlerdir. DnBP ve DEHP konsantrasyonları sırasıyla 3,05±1,84 ve 5,08±2,79 µg/g arasında değiştiğini ve bu miktarların, ERL değerlerinin yaklaşık dört ile sekiz katı olduğunu belirtmişlerdir. Bu seviyenin, mikrobiyal topluluk bileşimlerini etkilediğini ve enzimlerin faaliyetlerini azaltarak su ortamına olumsuz yönde etki edeceğini belirtmişlerdir.

Ramzi ve diğerleri (2018), 'nin yaptığı çalışmada, Hindistan Cochin haliç sedimentinde 6 adet ftalat esterinin mevsimsel dağılımı ve kontaminasyon durumu hakkında temel bilgiler verilmektedir. Muson yağmurları öncesi ve sonrası sedimentteki ftalat ester oranlarının mukayeselerini yapmışlardır. Muson yağmurları sonrası sedimentte FE'lerinin daha fazla biriktiğini ve 1402-3121 ng/g arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Orta derecede akma ve nispeten yüksek kalma süresi, muson yağmurları sonrası mevsimde yüzey sedimentlerinde

FE'lerin etkili emilimine ve yerleşmesine yol açtığını, DEHP ve BBP seviyeleri izin verilen risk düzeylerini aştığını ve bu haliç, estuarin ekosistemi için ciddi bir ekolojik tehlike olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve diğerleri (2018b), Bohai Denizi ve Sarı Deniz'in alanlarında ve 16 ftalat ester analiz edilmiştir. Su sütunundaki toplam FEs konsantrasyonları dağılımı, dipteki örneklerde, FEs konsantrasyonlarının yüzey numunelerindeki değerlerden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Sedimentte Σ FEs'lerini 1,24 mg/g ile 15,8 mg/g, ka arasında tespit etmişlerdir. Toplam 16 FEs arasında tespit edilen baskın esterler, DEHP (%25), DiBP (%21,1) ve DnBP (%18,9) tır. Changjiang Nehri akışının FE'lerin dağılımını etkileyen önemli bir itici faktör olduğu su numunelerindeki DEHP konsantrasyonları ve sediment örneklerinde DEHP ve DnBP'nin okyanus ortamına yönelik potansiyel tehlikeleri çevresel risk seviyeleri (ERL) verilmiştir.

Saeed ve diğerleri (2017), Kuveyt kıyı bölgelerindeki üç kanalizasyon arıtma tesisinin giriş, ve çıkışlarında, deniz suyunda ve kanalizasyondan etkilenen kıyı alanlarındaki sedimentte endokrin bozucu bileşiklerin kaynakları ve seviyelerini araştırmışlardır. Arıtma tesislerinin girişindeki Σ FEs miktarları 8,9-78,3 μ g/L iken, kanalizasyondan etkilenen alanda sediment örneklerinde Σ FEs miktarları 15,722-2145 ng/g, ka arasında tespit etmişlerdir.

Chen ve diğerleri (2017), Kaohsiung Liman (Tayvan) sedimentlerinde 10 adet FE mekansal dağılımını incelemişlerdir. DEHP (3630 ng/g) ve DINP (3497 ng/g) baskın ftalat ester türleri olduğu, bu ftalat esterlerin toplam FEs'inin %41,7 ve %40,1'ini ve ortalama konsantrasyonları (kuru ağırlık üzerinden) 8713 $\pm$ 11,454 ng/g arasındadır. Nehir ağzı yakınlarında ftalat ester miktarının daha yüksek miktarlarda çıktığını sediment kalite rehberleri ile karşılaştırıldığında, ftalat ester seviyelerin normalden yüksek olduğunu ve DEHP'nin organizmalar üzerinde olumsuz bir etkiye neden olabileceğininde çalışmalarında belirtmişlerdir.

Li ve diğerleri (2016), Çin'in Pearl River Estuary bölgesindeki yüzey sedimentlerinde ftalat esterlerinin konumsal dağılımı ekolojik ve insan sağlığı riskleri ile ilgili bir çalışma yapmıştır. En yüksek miktarları yaz aylarında ve su ve yüzey sedimentlerinde toplam FE'lerin 0,5 ile 28,1 μ g/L ve 0,88 ile 13,6 μ g/g, ka arasında tespit etmişlerdir. Yamen (YM) ve Humen (HM) bölgelerinde diğer alanlardan daha yüksek FEs konsantrasyonları ve DEHP ve DBP'ı

dominant ftalat esterler olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca, çalışmada DEHP'nin daha fazla ekolojik risk oluşturduğu belirtilmiştir.

Olutona ve diğerleri (2016), Nijerya'da Ori nehri sedimentlerinde; baskın olarak DEP ($12,7 \pm 15$ ng/g) ve DBP (152 ± 140 ng/g)'ı tespit etmişlerdir.

Yang ve diğerleri (2015a), Dianbao (Güney Tayvan) nehri yüzey sedimentlerinde 6 ftalat esterini $<1-1949$ ng/g aralığında ve sadece DnBP'nin dünyadaki diğer nehir sedimentleriyle karşılaştırıldığında, Dianbao nehir sedimanların DnBP ile kontamine olduğu, diğer çalışılan ftalat esterleri bakımından çalışılan alanın en az kontamine olduğu belirtmişlerdir.

Selvaraj ve diğerleri (2015), Hindistan'ın Kaveri nehri sedimentlerinde 6 ftalat esterinin GC-MS ile analizi ile yaptıkları çalışmalarında, ftalat ester dağılımını $2-1,44$ ng/g, ka arasında bulmuşlardır. DEP ve DMP'ı her sediment örneğinde tespit etmişler ve DEP'in ise %94 baskın olduğunu bulmuşlardır.

Orok ve diğerleri (2014), Nijerya'da Cross nehir deltası yüzey sedimentlerinde yaptıkları çalışmalarında DEHP için $1,97-86,76$ mg/kg, ka (ortalama $24,06 \pm 29,88$ mg/kg), DnBP için; $0,16-17,41$ mg/kg, ka (ortalama $3,25 \pm 5,03$ mg/kg) ve DiBP için; $1,14-29,64$ mg/kg, ka (ortalama $9,82 \pm 10,23$ mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Chen ve diğerleri (2013), Kaohsiung Limanı (Tayvan) yüzey sedimentlerinde yapılan bir çalışmada araştırılan 6 ftalat esteri miktarını $0,40-34,8$ mg/kg, (ortalama $5,02$ mg/kg) arasında tespit edilmiştir. Sedimentte en yüksek konsantrasyonun DEHP (%88)'nin oluşturduğunu ve temel kaynağın, kentsel ve endüstriyel atık su deşarj noktaları olduğunu ifade etmişlerdir.

Ünlü ve diğerleri (2013), Marmara Denizi'nde 35 istasyona ait yüzey sedimentlerinde DMP, DBP, BBP, DEHP, DnOP'ı GC/MS kullanarak analizini yapmışlardır. Bütün örneklerde DEHP ve DnBP baskın ester olarak bulmuşlardır. Sediment örneklerindeki DnBP miktarları, analiz tayin limitinin altında ($1,18$ µg/g, ka) ve DEHP ise $0,01-4,52$ µg/g, ka aralığında olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, en yüksek miktarların Yalova ve Tuzla kıyılarında izlendiği, endüstriyel atık su deşarjlarından kaynaklandığı bildirilmektedir. Ayrıca, Marmara Denizi merkez baseni güneyli nehirler (Susurluk ve Gönen nehirleri) aracılığı ile gelen ve İzmit körfezi merkezli ve dış basenleri orta derecede ftalat ester kirliliği dağılımı gösterdiğini bildirmişlerdir.

Srivastava ve diğerleri (2010), tarafından Hindistan'ın Gomti nehrine ait otuz farklı lokasyona ait sedimentte önemli beş ftalat esterinin (DMP, DEP, DBP, DEHP ve DOP)

kalitatif ve kantitatif dağılımları çalışılmıştır. DMP, DEP, DBP, DEHP ve DOP'ın ortalama değerleri sırasıyla; 10,54-4,57-10,41-31,6 ve 5,16 Hµg/kg olarak bildirilmiştir. Çalışmada, DEHP'nin, örnekler içerisinde en yoğun (%93,3) bulunan ftalat esteri olduğu, ancak, DOP'ın ise, örneklerdeki bolluk yüzdesinin sadece %36,7 olduğu bildirilmiştir.

1.3.2. Bisfenol-A

Dünya literatüründe kayıtlı, çeşitli bölgelere ait, içme suyu, liman, haliç, lagün, deniz suyu, sediment, ve biotada BF-A varlığı miktarı, toksisitesi ve degradasyonları üzerine pek çok çalışma mevcuttur (Jahromi ve diğerleri, 2020; Zhao ve diğerleri, 2019; González ve diğerleri, 2019; Staples ve diğerleri, 2018; Zhao ve diğerleri, 2018; Emanuela ve diğerleri, 2018; Zhu ve diğerleri, 2018; Omar ve diğerleri, 2018; Yan ve diğerleri, 2017; Pintado-Herrera ve diğerleri, 2017; Kryłów, ve Rezka, 2017; Robinson ve diğerleri, 2017; Ghazali ve Johari, 2016; Staniszevska ve diğerleri, 2016; Tiwari ve diğerleri, 2016; Ruczya Ska ve diğerleri, 2016; Repossi ve diğerleri, 2016; Im ve diğerleri, 2016; Corrales ve diğerleri, 2015; Fromme ve diğerleri, 2015; Andelik ve diğerleri, 2015; Staniszevska ve diğerleri, 2015; Yang ve diğerleri, 2015b; Gorga ve diğerleri, 2015; Casatta ve diğerleri, 2015; Gorga ve diğerleri, 2014; Duan ve diğerleri, 2014; Yang ve diğerleri, 2014; Vom Saal ve diğerleri, 2014; Michałowicz, 2014; Xiong .ve diğerleri, 2014; Luo ve diğerleri, 2014; Esteban ve diğerleri, 2014; Stewart ve diğerleri, 2014; Xu ve diğerleri, 2014; Wu ve diğerleri, 2013; Li ve diğerleri, 2013; Wang ve diğerleri, 2013; Zhang ve diğerleri, 2012; Geens ve diğerleri, 2012; Yq ve diğerleri, 2012; Motrazavi ve diğerleri, 2012; Basheer ve diğerleri, 2004; Wang ve diğerleri, 2011; Gibson ve diğerleri, 2010; Staples ve diğerleri, 2010; Robinson ve diğerleri, 2009; Kinney ve diğerleri, 2008; Xu ve diğerleri, 2008; Stachelve diğerleri, 2005; Sun ve diğerleri, 2006). Ülkemizde literatüre kayıtlı BF-A ile ilgili sadece biota çalışmaları (Arslan ve diğerleri, 2017; Arslan ve Parlak, 2008) mevcut iken, deniz suyu ve sedimenti ile ilgili çalışmalara rastlanılmamıştır.

Jahromi ve diğerleri (2020), Kuzey Basra Körfezi'ndeki Hormozgan eyaleti kıyı sedimenlerinde ve çift kabuklularda bulunan BF-A ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)'ın kaynak dağılımını araştırmışlardır. Bazı çift kabuklularda BF-A konsantrasyonunun 340,16 ng/g ulaştığını, çökel numunelerindeki ortalama BF-A konsantrasyonunun 787.01 ng/g olduğunu tespit etmişlerdir. Yüzey sedimentlerindeki BF-A'nın ekotoksitesini risk katsayısı (RQ) yaklaşımı ile değerlendirmişler ve RQ değerleri 0,3 ile 5,7 arasında bulmuşlardır.

Ekolojik etki kılavuzları için maksimum olası riskleri kullanarak karakterize etmişler ve yan etkiler için küçük bir potansiyeli olduğunu ifade etmişlerdir.

González ve diğerleri (2019), İber kıyı bölgelerinde seçilmiş endokrin bozucu bileşiklerin (4-tert-oktilfenol, 4-n-oktilfenol, 4-n-nonilfenol, nonilfenol ve BF-A) oluşumu ve çevresel risk değerlendirmesini yaptıkları çalışmalarında 2015 ilkbahar ve sonbahar aylarında deniz suyu ve sediment örneklemelerini yapmışlar ve neredeyse tüm örneklerde dallanmış izomerlerin (4-tert-oktilfenol ve nonilfenol) ve BF-A'nın varlığını tespit etmişlerdir. Mar Menor lagününde, özellikle ilkbaharda, atık su arıtma tesisi atıkları ve deniz, tarım ve sanayi faaliyetleri ile ilişkili olarak sediment konsantrasyonları ölçülmüş, diğer EDC'ler için ölçülenlerden beş kat daha fazla nonilfenol seviyesini tespit etmişlerdir. 4-alkilfenoller ve bisfenol-A Ria de Vigo ve Mar Menor lagününde önemli bir kirletici olduğunu tespit etmişlerdir.

Staples ve diğerleri (2018), Kuzey Amerika ve Avrupa'da yüzey suları ve sedimentinde 1996'dan 2014'e kadar BF-A kantitatif dağılımı ile ilgili toplanan verileri kullanarak hem çevresel seviyeleri ölçmek ve hemde yıllar içindeki BF-A'nın dağılım trendinin değerlendirmesini yapmışlardır. Kuzey Amerika yüzey suyu ve sedimentinde 1030 gözlemin %68'i algılama sınırının altında Avrupa'da, 5057 gözlemin %33'ünün tespit sınırının altında olduğunu ifade etmişlerdir. Deniz sedimentinde Kuzey Amerika 1.0 ng/g, ka ve Avrupa'da <0,03 ng/g, ka aralığında değerler tespit etmişlerdir.

Omar ve diğerleri (2018), Malezya'nın antropojenik baskı altında olan Klang Nehri Haliçinin kıyı sedimanlarında ortaya çıkan bisfenol-A, diklofenak maddelerinin oluşumu, dağılımı ve kaynaklarını araştırmışlardır. Organik karbon içeriği ve pH, tropikal nehir ağzı sedimentlerinde araştırılan kirletici dağılımını etkilediğini tespit etmişlerdir. Bisfenol-A'yı 16.84 ng/g, ka'ta saptanan en yüksek değer olarak bulmuşlardır.

Yan ve diğerleri (2017), Çin'de Taihu Gölü ve Luoma Gölü'nün yüzey suları ve sedimentlerinde BF-A ve analoglarının mekânsal dağılımı, potansiyel kaynakları çevresel risk değerlendirmesi hakkında bir araştırma yapmışlardır. Taihu Gölü çevresinde çok sayıda endüstri ve yaşam alanı bulunduğu için, toplam bisfenol analoglarının toplam yoğunluğu, endüstri yoğun bölgelerden uzak olan Luoma Gölü'nünkünden çok daha yüksek bulmuşlardır. BF-A'ların, Taihu Gölü'nün sedimentinde mekansal dağılımı, Σ BF'lerin toplam organik karbon (TOK) içeriğiyle pozitif bir ilişki içinde olduğunu göstermiş, hem Taihu Gölü hem de

Luoma Gölü için, örnekleme sahalarındaki yüzey suyu ve sedimentte yüksek bir risk olmadığını ifade etmişlerdir.

Corrales ve diğerleri (2015), tarafından yapılan *BF-A'nın Global Değerlendirmesi* adlı çalışmada atık su deşarjlarında, yüzey sularında, atık su çamurunda, biyosolidlerde, sedimentlerde, topraklarda, havada, insanda 500'den fazla hakemli araştırmayı incelemişler ve bu çalışmaları birbirleri ile mukayese etmişlerdir. Bu incelemeye göre; sedimentte BF-A varlığına ilişkin Asya (29), Avrupa (17) ve Kuzey Amerika (4) olmak üzere toplam elli çalışma incelenmiştir. Avustralya ve Antartika'ya ait çalışma bulamadıklarını da ifade etmişlerdir. Sudaki yaşam için konsantrasyonlar, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'daki atık sular için >%50 iken, yüzey suyu için, %80'e kadar çıktığını, Asya'dan gelen sedimanlardaki maksimum BF-A konsantrasyonlarının Avrupa'dan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Özellikle, yoğun nüfuslu kentsel alanların, su havzalarının, atık su arıtma tesislerinin ve endüstriyel deşarjlarında (Yang ve diğ. 2005; Gong ve diğ. 2011) bildirilen BF-A konsantrasyonlarından daha yüksek olduğunu ve en yüksek sediman BF-A konsantrasyonlarının Asya kıtasında olduğunu ifade etmişlerdir. Asya kıtasında BF-A konsantrasyonu (3458 ve 20136 mg/kg, ka) Avrupa'dakilerden daha yüksek (3384 ve 13392 mg/kg, ka) olduğunu ifade etmişlerdir. Asya kıtasında en yüksek BF-A konsantrasyonların ise, Tayvan (10,500 mg/kg; Lin, 2001) ve Çin'de (3,400-3,600 mg/kg; Yang ve diğerleri, 2005; Zhang ve diğerleri, 2011) olduğunu; Avrupada ise, Almanya'da (1,630 mg/kg; Stachel ve diğerleri, 2005) tespit edildiğini belirtmişlerdir.

Andelic ve diğerleri (2015), Adriyatik Denizi, Hırvatistan'daki Kastela Körfezi'nden alınan sediment ve askıda madde içerisinde BF-A'nın mevsimsel ve dikey dağılımını incelemişler ve sedimentlerde ve askıda madde içinde tortu ve organik madde (OM) bileşimini değerlendirmişlerdir. Tüm sediment ve askıda madde örneklerinde BF-A'yı tespit etmişlerdir. Sedimentte BF-A konsantrasyonu 5,32 µg/kg ile 15,52 µg/kg arasında iken, askıda kalan maddede 4,66-103,06 µg/kg arasında bulmuşlardır. Ortalama organik madde içeriği sırasıyla %12,01±1,85 ve %12,51±1,30 olup, aylık dağılımı Ekim-Mart döneminde daha yüksek değerler ve Nisan-Eylül döneminde daha düşük değerler göstermiş, askıda maddede durumun tersi olmuştur. Elde ettikleri verilerin istatistiksel analizinde, sedimentlerde ve askıda maddelerde BF-A konsantrasyonu arasında veya sedimentlerde ve askıda maddelerde BF-A konsantrasyonu ve organik madde arasında anlamlı bir korelasyon olmadığını söylemişlerdir.

Mortazavi ve diğerleri (2012), Anzali sulak alanından alınan yüzey sediment örneklerinde fenolik ve endokrin bozucu kimyasalların varlığını ve dağılımını incelemişlerdir. Haziran-Mayıs 2010 döneminde, 22 istasyondan alınan örneklerin her birinde, maksimum BF-A miktarları tespit etmişlerdir. (7 µg/g, ka). Kentsel alanların yakınında yüksek seviyelerdede BF-A bulmuşlar ve tespit edilen seviyeler açısından bu istasyonlar arasında çok fark olmadığını belirtmişlerdir. Çalışma bölgesi için, bu bileşiklerin akuatik ortamda kaderini kontrol etmede önemli faktörlerden birinin, toplam organik karbon olduğu önerilmektedir. Hiyerarşik küme analizi, istasyonlar arasındaki biyo-belirteç özelliklerinde farklılıklar gösterdiğini ve bulguların, bu bölgedeki sucul habitatları kirleten, İran'ın kuzey doğusundaki sulak alanlarından gelen tortularda hemen hemen her yerde bulunduğuna işaret etmişlerdir.

Haiyan ve diğerleri (2010), Changjiang Nehri (Yangtze Nehri) Haliç ve onun bitişiğindeki Doğu Çin denizinde yer alan yüzey çökellerinde nonilfeneol (NP) ve BF-A'nın dağılım özelliklerini ve çökeltme tarihçesini araştırmışlardır. Yüzey sedimanlarındaki NP ve BF-A içerikleri sırasıyla 1,56-35,8 ve 0,72-13,2 ng/g, ka arasında bulmuşlardır. Yüzey sedimentlerindeki NP ve BF-A içerikleri sırasıyla, iki çamur bölgesinde kaydedilen yüksek değerler, Changjiang Nehri Estuarine Çamur Bölgesi ve Zhejiang Kıyı çamur alanı olmak üzere, 1,56-35,8 ve 0,72-13,2 ng/g, ka arasındadır. Kirlilik kaynağından uzaklık ile korelasyonuna göre, parçacık çökeltme oranı ve sediment tane büyüklüğü dağılımını etkileyen diğer faktörleri açıkça gösterdiğini belirtmişlerdir.

Robinson ve diğerleri (2009), tarafından Halifax limanı (Kanada) civarında çalışılan sediment örneklerinde organik östrojenik kontaminantların varlığı likit kromatografi kütle/kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) ile çalışılmıştır. Örneklerde BF-A miktarı maksimum 9,5 ng/g olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen yüksek değerler liman içine yapılan direkt desarjlarla ilişkilendirilmiştir.

Bakke ve diğerleri (2008), tarafından Barents denizinde sedimentte BF-A'nın konsantrasyonlarını 2,3 ile 10,2 µg/kg, ka arasında değiştiğini tespit etmişler ve muhtemel kirlenmemiş sahalar ve liman çökelleriyle karşılaştırmasını yapmışlardır. Mevcut sedimentlerde bulunan seviyeler, Fjeld ve diğerleri (2005), liman tortullarından çok daha az ve 11 µg/kg, ka, Norveç tortul sınıflandırma sisteminde, Barents Denizi çökellerindeki seviyelerin arka planı temsil edebileceğini ve çökellerden kaynaklanan çevresel riskin kabul edilebilir olduğunu ileri sürmektedirler.

Koh ve diğerleri (2006), Yeongil Körfezi'nde yaptıkları çalışmada körfezin en iç kısmında yer alan sadece bir istasyonda, BF-A'nın (191 ng/g, ka) saptanabilir miktarda olduğunu bulmuşlardır. İstasyonun konumu itibariyle deniz sedimentindeki muhtemel BF-A kaynakları endüstriyel atık sular, polikarbonat plastikler ve sentetik reçineler, endüstriyel faaliyetlerden salınan potansiyel kaynaklar olduğunu tespit etmişlerdir. Örneklemin yapıldığı diğer istasyonlarda BF-A'yı tespit edemedikleri için, Yeongil Körfezi iç yerleşimindeki sedimentinde BF-A'nın varlığı Pohang Şehri'nden bu kirleticinin yeni ve taze bir girdi olduğu sonucuna varmışlardır. Genel olarak, Yeongil Körfezi sedimentinde bulunan BF-A konsantrasyonları, Kore'de diğer kıyı sedimentlerinde bulunan kirletici grupları arasında yer almıştır.

1.4. Çalışma Bölgesi Hakkında Genel Bilgiler

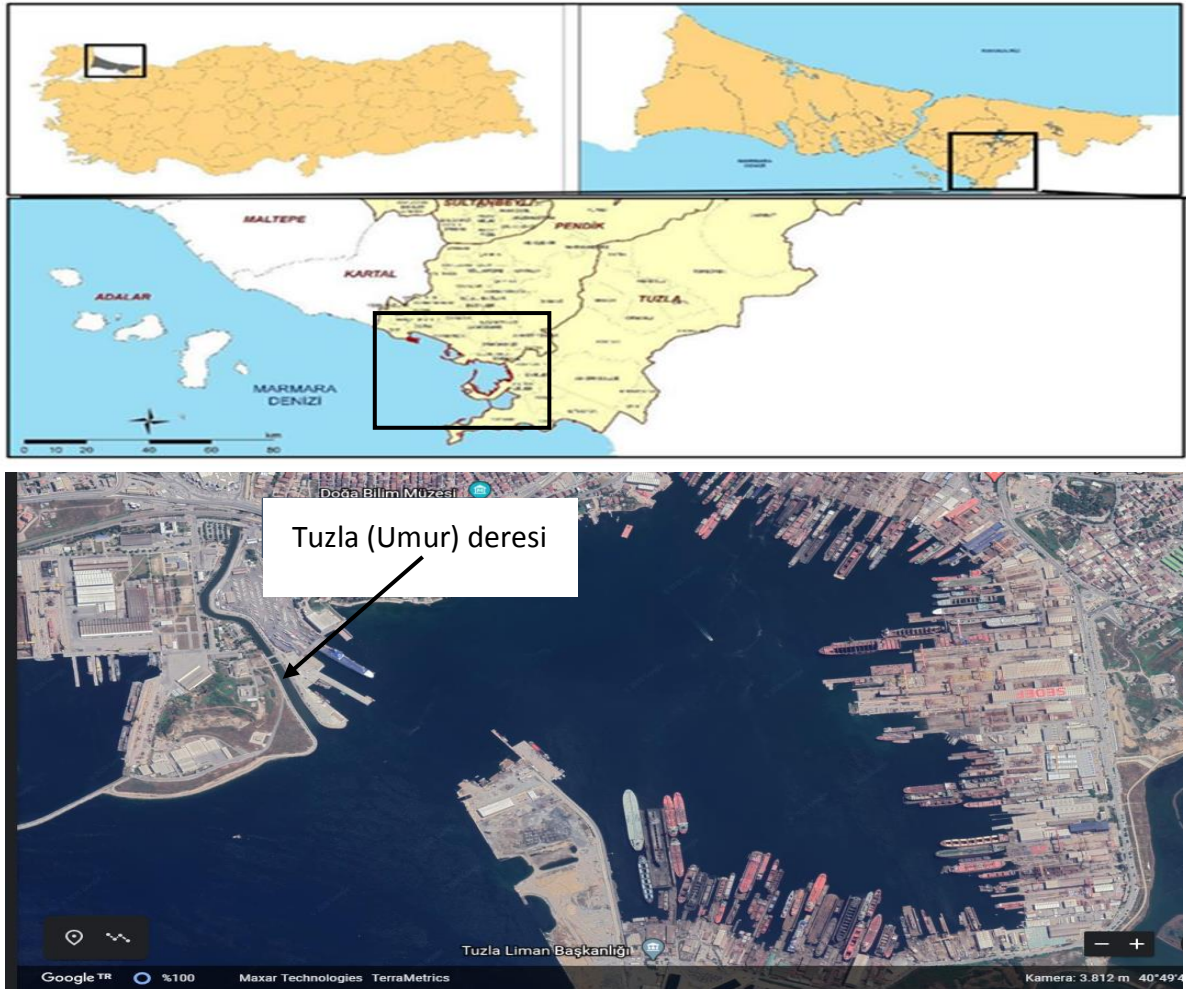
Marmara denizinin doğusunda İstanbul'un güneydoğu kıyısında olan Tersaneler bölgesi, (Şekil 9) Pendik burnu ile Yelkenkaya fenerini birleştiren hatlar arasında kalan deniz ve kıyı alanı olup, 22 Eylül 1969 tarih ve 6/12421 sayılı Bakanlar kurulu kararı ile Tuzla Aydınly koyu" Gemi inşa ve sanayi Bölgesi" olarak ayrılmıştır. Tersanelerin Tuzlada fiilen yoğunlaşması, 1982 yılı itibarı ile Haliç'in endüstriden arındırıldığı dönemdir.

Türkiyedeki özel sektör ticari gemi inşaat kapasitesinin %95'i Tuzla tersaneler bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Tuzla Aydınly koyu; sadece burada bulunan tersanelerin tesislerinde söküm dışında bakım, onarım yapacak gemiler ile inşa edilecek ve donatılacak gemi ve deniz araçlarına ayrılmıştır. Tersane, 44 farklı gemi inşaatı yapan firmadan oluşmaktadır. Tuzla tersanesinde orta ölçekli kimyasal tanker ve konteyner gemileri, en fazla 70.000 DWT dökme yük gemileri, genel kargo gemileri, römorkörler ve küçük boyutlu diğer gemi türleri inşa edilmektedir. Bu özelliği ile, Tuzla tersane bölgesi, gemi inşaatı sanayi, döviz ve yabancı sermaye girdisi, yan sanayinin gelişimi, ticaret filosunun desteklenmesi gibi stratejik faktörler sebebi ile ülke kalkınmasında önemli bir yere sahiptir.

Tersane kaynaklı kirletici üretim işlemleri esnasında oluşan atıklar; katı atıklar, gemi inşa ve bakım-onarım işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklar, gemi kaynaklı sıvı atıklar (sintine suları, balast suları ve evsel nitelikli atık sular gibi), evsel atıklar (işletme aşamasında çalışan personel ve işçilerin tuvalet, lavabo, duş ve mutfak gibi kullanımlardan kaynaklı evsel nitelikli atık su) ve hava kaynaklı kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır. Gemi inşa ve bakım-onarım işlemleri sonucu ortaya çıkacak katı atıklar; metal fireleri, kullanılmış kaynak

elektrotları ve raspa malzemesi, kaynak cürufu, çelik bilye, ambalaj atıkları, ahşap, metal ve benzeri katı atıklar ile tersanede kirlenme kontrolü amaçlı gerçekleştirilecek uygulamalar sonucu oluşacak katı atıklarda denizel ekosisteme ulaşmaktadır. Bu atıklar, donanım malzemelerinin hazırlandığı ve üretildiği atölyeler ve yapımı tamamlanmış gemilerin detay montaj işleri sırasında ortaya çıkan ahşap, plastik ve metal, gibi özellikte olan katı atıklardan oluşturmaktadır. İlaveten, saç, boya atölyesi, kızak ve depolardan gelen ambalaj malzemesinden oluşmaktadır.

Tuzla liman çevresinde ayrıca, deri, boya, kimya ve mermer organize sanayi bölgeleri de bulunmaktadır. Sanayi tesislerinin atık suları ve evsel atıkları bölgedeki Tuzla deresi (Umur dere) (Şekil 11) yolu ile denizel ekosisteme ulaşmaktadır.



Şekil 11. Tuzla tersaneler bölgesi bulduru haritası ve uydu görüntüsü (Kaynak. Google Earth 2021)

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Örnekleme Yöntemi

Tez çalışmasına ait sediment örnekleri Temmuz 2014'te Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi (DİPTAR) No:111G036, Alt proje 111G153, TUBİTAK-KAMAG 1007 proje çalışmasına ait örnekleme seferi sırasında alınmıştır. Tuzla Liman bölgesinden 29 noktadan grap sediment (Van ween) örnekleyicisi kullanılarak örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, steril cam kavanozlar içinde soğuk zincirde (-20°C 'de) korunmuştur. Şekil 12'de Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktaları Tablo 7'de örnekleme noktalarının koordinatları ve derinlikleri verilmiştir. 12 kanallı ETRAX-Garmin GPS ile örnekleme noktalarının mevkii belirlenmiştir. Sedimana ait pH ve redoks potansiyeli parametreleri örnekleme sırasında sahada ölçülmüştür.

2.2. Analizlerde kullanılan aletler ve kimyasallar

İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü bünyesinde yer alan Deniz Biyokimyası laboratuvarında kullanılmış olan aletler ve kimyasallar Tablo 5 ve 6'da belirtilmiştir.

Tablo 5. Analizlerde kullanılan aletler

Aletin Adı	MODELİ
Sediment öğütücüsü	Retsch, Rm 200
Etüv	Ecocell 222
Hassas terazi	Radwag As 220/C/2
Soxhlet ekstraktörü	Velp Scientifica-Ser 148
Su banyosu	Jswb-22t Nüve
Titreşimli elek seti sallayıcısı	Retsch As200
Ultra saf su cihazı	Purelab Option-Q7/15 Elga
Laboratuvar tipi buzdolabı	Altus AI-335
ORP Cihazı	Thermo Scientific ORION STAR A221
pH metre	WTW 526 model
Derin dondurucu	Delta Dcf 466 L
Çeşitli laboratuvar cam malzemeleri	

Tablo 6. Analizlerde kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Markası
Ftalik Asit ve Bisfenol-A Standartı	Dr. Ehrenstorfer Gmb H
Sodyum Hegzameta Fosfat ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)	Reckitt Benckiser Group PL (RB)
Kalsiyum Karbonat (CaCO_3)	Merck
Bakır Tozu	Merck
Dikloromethan	Merck
Hekzan	Merck
Sodyum Hidroksit	Merck
Hidroklorik Asit, Sülfürik Asit	Merck
Susuz Sodyum Sülfat	Merck
ORP Cihazı Standart Çözeltisi	Orion Thermo Scientific



Şekil 12. Tuzla tersaneler bölgesi sediment örnekleme noktaları (Kaynak. Google Earth 2020)

Tablo 7. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarının coğrafik konum ve derinlikleri

İstasyon adı	Enlem	Boylam	Tarih	Derinlik (m)
TZ₀₁	40°51'16.80"K	29°16'18.81"D	22.07.2014	8
TZ₀₂	40°51'16.20"K	29°16'36.63"D	22.07.2014	8
TZ₀₃	40°51'10.36"K	29°16'28.90"D	22.07.2014	8
TZ₀₄	40°51'10.62"K	40°51'10.62"K	22.07.2014	6
TZ₀₅	40°51'10.94"K	29°17'5.44"D	22.07.2014	5
TZ₀₆	40°51'4.17"K	29°16'18.94"D	22.07.2014	11
TZ₀₇	40°51'3.69"K	29°16'37.94"D	22.07.2014	10
TZ₀₈	40°51'3.65"K	29°16'55.68"D	22.07.2014	7
TZ₀₉	40°51'3.45"K	29°17'5.78"D	22.07.2014	7
TZ₁₀	40°50'56.21"K	29°16'20.11"D	22.07.2014	12
TZ₁₁	40°50'56.12"K	29°16'37.92"D	22.07.2014	11
TZ₁₂	40°50'56.27"K	29°16'56.41"D	22.07.2014	8.5
TZ₁₃	40°50'50.62"K	29°16'29.20"D	22.07.2014	12
TZ₁₄	40°50'50.67"K	29°16'47.84"D	22.07.2014	10
TZ¹⁵	40°50'51.01"K	29°17'7.11"D	22.07.2014	8
TZ₁₆	40°50'45.24"K	29°16'20.00"D	22.07.2014	12
TZ₁₇	40°50'44.60"K	29°16'38.46"D	22.07.2014	10
TZ₁₈	40°50'44.87"K	29°16'56.27"D	22.07.2014	9
TZ₁₉	40°50'45.87"K	29°17'17.31"D	22.07.2014	6
TZ₂₀	40°50'37.90"K	29°16'28.69"D	22.07.2014	13
TZ₂₁	40°50'37.48"K	29°16'47.72"D	22.07.2014	10
TZ₂₂	40°50'31.88"K	29°16'21.60"D	22.07.2014	11
TZ₂₃	40°50'31.43"K	29°16'38.61"D	22.07.2014	10
TZ₂₄	40°50'24.14"K	29°16'29.76"D	22.07.2014	11
TZ₂₅	40°50'25.22"K	29°16'54.53"D	22.07.2014	7
TZ₂₆	40°50'17.87"K	29°16'36.77"D	22.07.2014	9
TZ₂₇	40°50'17.92"K	29°16'47.06"D	22.07.2014	9
TZ₂₈	40°50'10.32"K	29°16'38.71"D	22.07.2014	7
TZ_{Ref}	40°50'53.97"K	29°15'37.22"D	22.07.2014	21

2.3. Analizler İçin Ön Hazırlık İşlemleri

2.3.1. Redoks potansiyeli (ORP) ölçümü:

Standart şartlarda okside olmuş veya indirgenmiş herhangi bir maddenin, hidrojene göre elektron çekim gücünün milivolt (mV) değeri olarak belirlendiği bir elektrokimyasal ölçüm şeklidir. ORP değeri, Nernst denklemi kullanılarak referans sistem ile ölçüm sistemi arasındaki potansiyel farkından hesaplanır, mV cinsinden görüntülenir. Değerli metalden yapılmış bir elektrot (gümüş, altın veya platin) aktif elektronların bağlandığı ölçüm elemanı görevini üstlenir. Bu elektrotta ölçülen potansiyel ürün içindeki aktif elektronlara göre değişir. ORP problemlerinde gereken sabit potansiyelli referans elektrot işlevini üstlenen bütünleşmiş bir gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans sistemi bulunur. Negatif redoks potansiyeli kuvvetli bir indirgeyici ajanı, pozitif redoks potansiyeli kuvvetli bir oksitleyici ajanı gösterir.

Sediment örneklerinde numune alımından hemen sonra, Thermo Scientific ORION STAR A221 model (Oxidation Reduction Potential) cihaz ve elektrotu kullanılarak redoks potansiyeli ölçümleri gemi güvertesinde yapılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Redoks potansiyeli ölçüm cihazı ve elektrotu.

2.3.2. pH ölçümü:

Sediment numunelerinin pH'ı WTW 526 model pH metre; cihazı kullanılarak örneklemeden hemen sonra gemi laboratuvarında yapılmıştır.

2.4. Laboratuvar Analizleri

2.4.1. Elemental madde (CHN-S) analizi

Sediment örneklerinde elemental madde analizi için İstanbul Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (İ.Ü. MERLAB) Thermo Finnigan Flash EA 1112 seri marka cihaz ile hizmet alımı yapılmıştır. Örnekler ön işlem için İ.Ü. Deniz Bilimleri Deniz Biyokimyası laboratuvarında 105 °C'de etüvde kurutulmuş ve porselen bir havanda öğütülmüştür. Her bir

örnekten 0,5 g tartılarak 500 mL'lik cam erlenlere alınarak daha sonraki işlemler ve CHN-S analizi için İ.Ü.MERLAB'a teslim edilmiştir.

2.4.2. Kalsiyum karbonat (CaCO₃) analizi

Örneklere ait CaCO₃ analizleri Deniz bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Deniz Biyokimyası Laboratuvarında yapılmıştır. Bu analizde örnekler 105 °C' de kurutulup ve agat havanda öğütüldükten sonra 1 g alınarak, 5 mL 4N HCl ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan CO₂ gazının (cm olarak değeri) ölçülmektedir. Açığa çıkan gaz miktarına göre, aşağıdaki formül kullanılarak sediman örneklerindeki toplam karbonat içeriği ile hesaplanmış olur.

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 100 \times \frac{V}{W}$$

V=Açığa çıkan CO₂ gazının cm olarak değeri

W=CaCO₃ mitarının 1 g eşdeğeri

1 g CaCO₃ 'a eşdeğer standart miktarı=Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan bir seri CaCO₃ standartları kullanılarak yapılmaktadır.

2.4.3. Tane boyutu analizi

Denizel depolama alanını oluşturan sedimanın tane boyutunun analizi oldukça önemlidir. Tane boyu küçüldükçe yüzey alanı arttığından, fazla miktarda organik madde sedimentte birirmektedir. Eriyebilir tuzlar pipet analizi esnasında suya geçip kil boyutundaki tanelerin yumaklar halinde bir araya gelip çökmesine sebep olurlar, analizi hatalı sonuca götürebilirler. İstatistiksel anlamda örneklerin tanımlanması, taşıyıcı ajanın gücü hakkında fikir vermesi için tane boyutu analizi önem arz etmektedir.

Öncelikle örnekler ıslak halde behere konur ve üzerine bol miktarda distile su ilave edilir. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılan örnek çökmeye bırakılır. Beherdeki örneklerin üzerindeki suyun berraklığı kontrol edilir. Numunenin üstünde kalan su berrak ve bütün taneler çökmüş gözüküyor ise üst kısımda bulunan su sifon ile çekilir. Bu işlem en az 2 kere daha tekrarlanır. Çökmüş olan örnekler 40 °C etüvde kurutulur ve ağırlığı ölçülerek kaydedilir. Daha sonara %10'luk sodyum metafosfat (NaPO₃-Kalgon) ile 1000 mL'ye tamamlanarak 24 saat bekletilir. Örnekler 0,063 mm'lik elekten su ile yıkanır, eleğin altına elekten geçen taneler için toplayıcı kap konulur. Böylelikle kaba (kum boyutu) ve ince (silt+kil boyutu) taneler birbirinden ayrılmış olur. Bu işlem eleğin altından akan suyun berrak olmasına kadar devam eder.

Yıkama işlemi sırasında eleğin altında kalan ince taneli sedimana pipet-elek analizi uygulanır. Eleğin üstünde kalan kısım ise, etüvde 100°C’de kurutulur, elek sallayıcısı içine dökülüp kapağı kapatılarak 10 dakika eleme yapılır. Örneğin; içerdiği boyut gurupları tartıldıktan sonra yüzde cinsinden hesaplanır (Galehouse, 1971).

2.4.4. Ftalat esterleri ve Bisfenol-A analizleri için ön hazırlık işlemleri

2.4.4.1. Katı-sıvı ekstraksiyonu (EPA Metot 3541)

Sediment örneklerinde ekstraksiyon öncesinde elementel sülfürü uzaklaştırmak için aktive olmuş bakır ilavesi yapıldıktan sonra, katı-sıvı ekstraksiyonu 100 mL diklorometan çözücüsü ile Enstitünün Deniz Biyokimyası laboratuvarında ki soxhlet ekstraksiyon ünitesinde 8 saat süre ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt bakiyeler 1 mL’ye uçurulmuştur.

2.4.4.2. Örneklerde GC/MS-MS kalitatif ve kantitatif analizi öncesi yapılan ön işlemler

Örnekler rota evapöratörde 1 mL’ ye tüketilmiş internal standart ilavesi yapılmış, 1 mL. Hekzan ilave edilerek GC/MS-MS cihazı ile analizleri yapılmıştır-(Şekil 14).



Şekil 14. Analizlerinde kullanılan Gaz kromatografisi üç dört kutuplu kütle spektrometresi (7010B Triple Quadrupole GC/MS-MS).

Son dönem geliştirilen sistemlerin en hassas versiyonu olup elektron iyonizasyon (EI) modunda attogram algılama limitleri sağlar. Numune hazırlamayı optimize etmenize, daha az enjekte ederek bakım döngülerini azaltılmasına, hassas atılım veya yeni tespit limitleri elde etmenize olanak sağlar. Ayrıca, GC/MS-MS analizörleri kütüphaneleri analizin başlatılmasını kolaylaştırır. Tablo 8’de Triple Quadrupole GC/MS-MS-7010B’in çalışma şartları belirtilmiştir.

Tablo 8. GC/MS-MS'in çalışma şartları (Triple Quadrupole GC/MS-MS)

Cihaz	7010B
Metot	C:\Masshunter\Gcms\1\Methods\Petkim1.M\Qqqacqmethod.Xm L
Enjeksiyon Hacmi	1 µL
İyon Kaynağı	EI
Akış	1.2 mL/dk.
Kaynak Sıcaklığı	230 °C
Solvent Delay (dk.)	2.5

GC sistem HP-5MS UI kapiler kolon (30m x 0.25 mm id x 0.25 um, Agilent Technologies) içermektedir. Kolon helyum akışı, 1.2 mL/dk.'ya ayarlandı ve 1 ul ekstre bölünmüş modda enjekte (20:1) edildi. MS transfer hattı sıcaklığı 300 °C'ye ayarlandı, iyon kaynağı sıcaklığı 230 °C, her iki dört kutup da 150 °C'de tutuldu. MS EI modunda 2.5 dk. çalıştırıldı. Fırın çalışma programı: 40 °C/dk. dan 170 °C'ye (2 dk. tutuldu); 170 °C (3 dk. tutuldu) ve ardından 300 °C'de (25.5 dk tutuldu) ayarlandı. Toplam analiz program çalışma süresi 30.5 dk. dır. Ftalat ester ve bisfenol-A standartlarına ait S/N, LOD ve LOQ Tablo 9 da verilmiştir.

Tablo 9. Ftalat ester ve bisfenol-A standartlarına ait S/N, LOD ve LOQ değerleri

Bileşik	S/N	LOD	LOQ	Birim
DEHP	80.9/1	0,37	1,23	ppb
BBP	138.5/1	0,21	0,72	ppb
DBP	315.3/1	0,095	0,3171	ppb
DEP	92.1/1	0,3257	1,0857	ppb
BPA	23.6/1	3,17	10,59	ppb

DEHP: Di-etilhekzil ftalat, BBP: Bütilbenzil ftalat, DBP: Dibütil ftalat, DEP: Dietil ftalat

BPA: Bisfenol-A

S/N: Sinyal/Gürültü

LOD: Algılama sınırı, LOQ: Tayin Sınırı

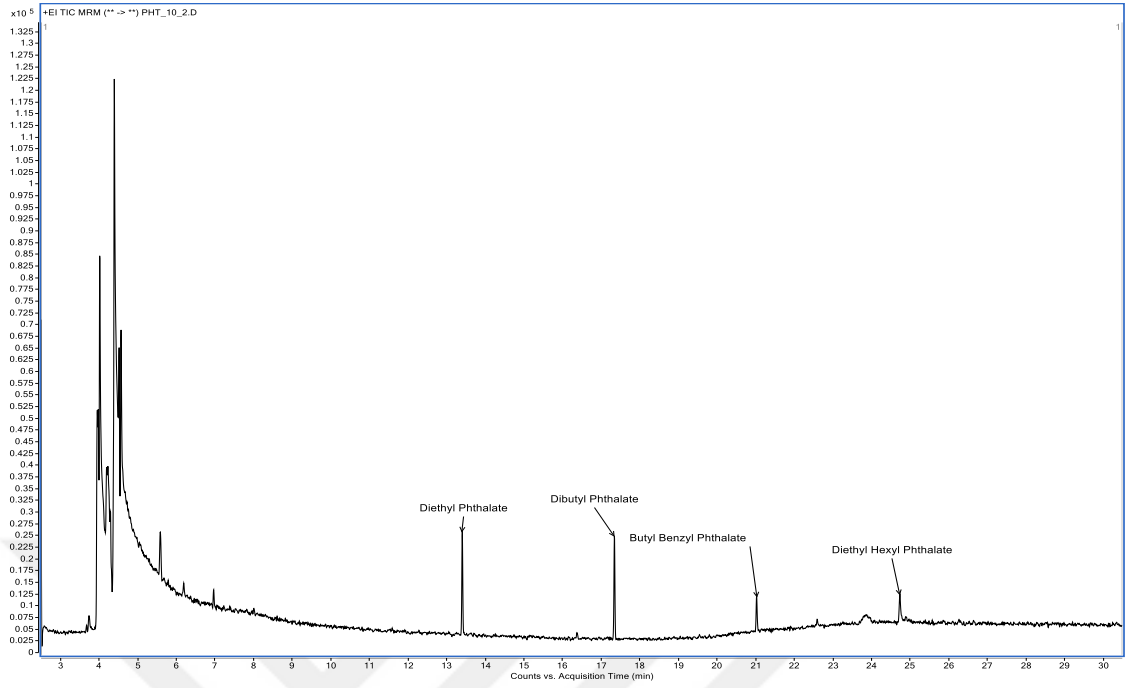
2.4.4.2.1. Ftalat esterlerine ait kalibrasyon eğri ve denklemleri

Çalışmada kullanılan DEP, DBP, BBP, ve DEHP'a ait standart çözeltiler 10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL konsantrasyonda 1 ng/mL hekzanda çözülerek hazırlanmıştır. GC/MS-MS cihazına üçer kez enjekte edilerek ölçümler yapılmış ve standart maddelerin kalibrasyon

eğrileri oluşturulmuştur. Sediment örneklerinde analizleri yapılan DEP, DBP, BBP ve DEHP esterlerine ait standart eğriler Şekil 16, 18, 20, 22’de MS spektrumları ise, Şekil 17, 19, 21, 23’te verilmiştir. Konsantrasyon birimi kuru ağırlık üzerinden ng/g’dır. Şekil 15’te DEP, DBP, BBP, DEHP’e standartlarına ait GC/MS-MS kromatogramı verilmiştir. Ftalat esterlerine ait optimizasyon verileri Tablo 10’da belirtilmiştir.

Tablo 10. Ftalat esterlerine ait. optimizasyon verileri

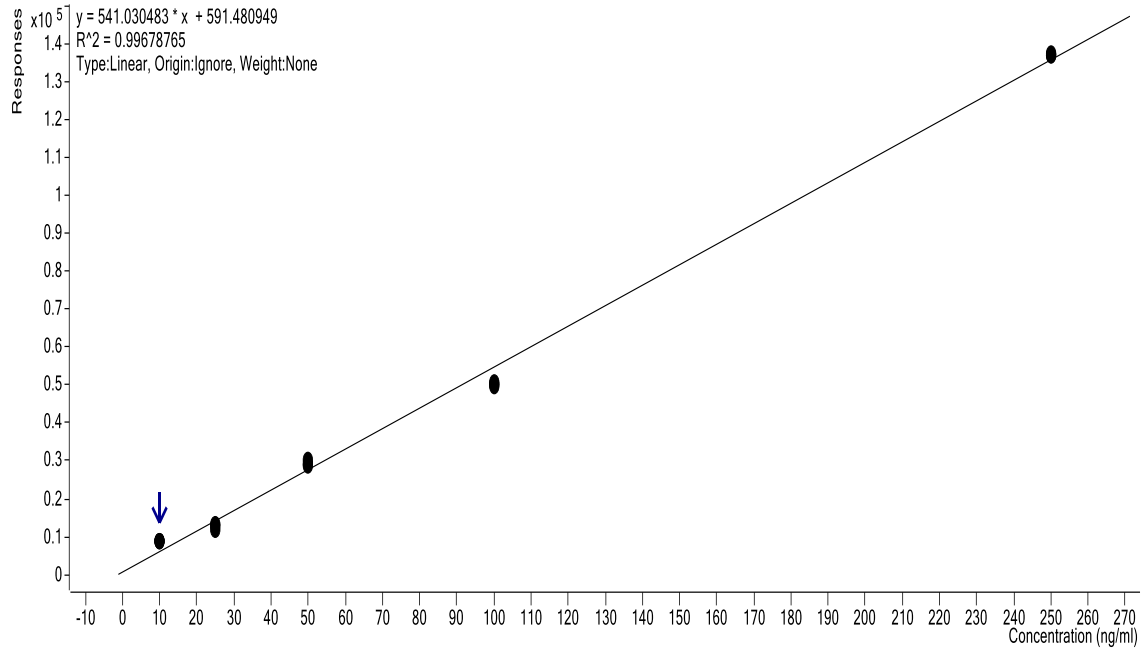
Standart	Molekül ağırlığı (g/mol)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Calibration curve $y=ax+b$ r^2	t_R (dk.)
DEP	222.2	149.0	93.0	$y=541.03x+591.48$ 0,9968	13.407
DBP	278.4	149.0	65.0	$y=1322.94x+1383.39$ 0,9958	17.348
BBP	312.4	149.0	65.1	$y=485.71x+1217.38$ 0,9960	21.026
DEHP	390.6	149.0	65.0	$y=454.27x+2754.68$ 0,9899	24.732



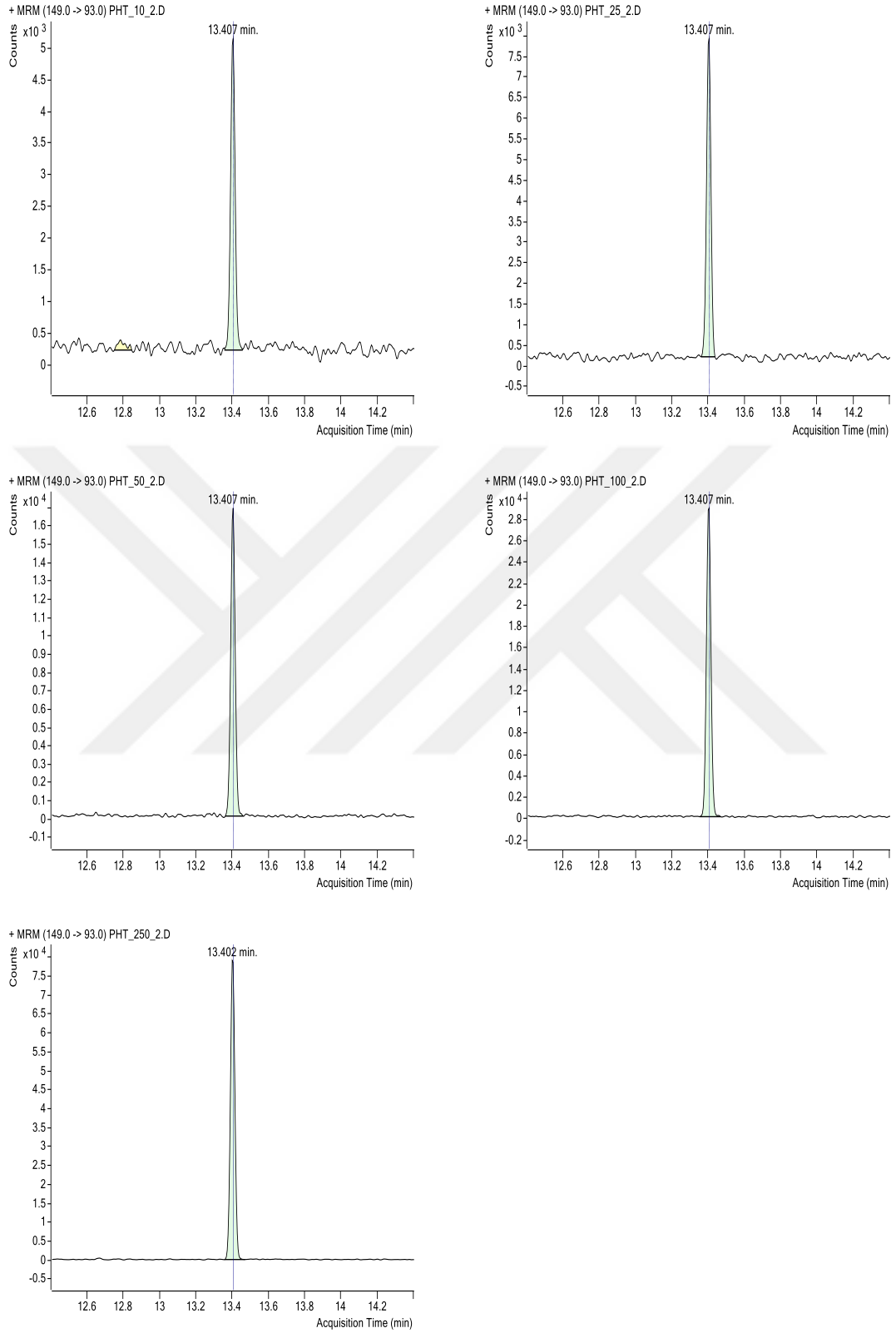
Şekil 15. Ftalat esterlerinin (DEP, DBP, BBP ve DEHP) standartlarına ait GC/MS-MS kromatogramı

1-Di Etil Ftalat (DEP):

Diethyl phthalate - 5 Levels, 5 Levels Used, 15 Points, 15 Points Used, 0 QCs



Şekil 16. DEP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi

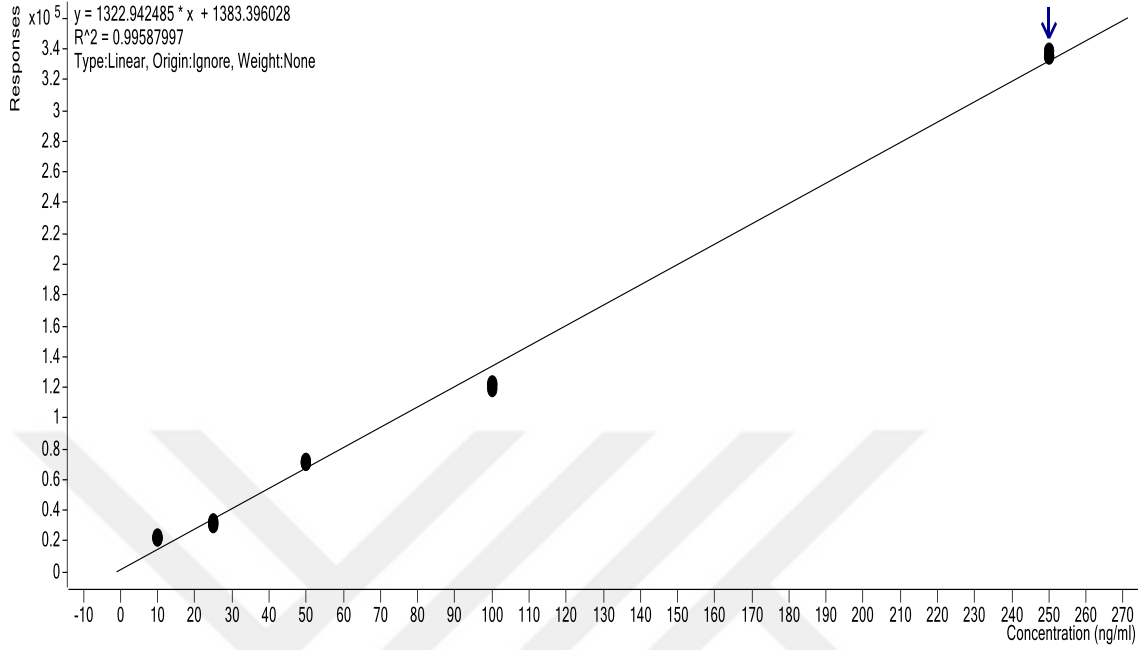


Şekil 17. DEP (t_R 13.407 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı

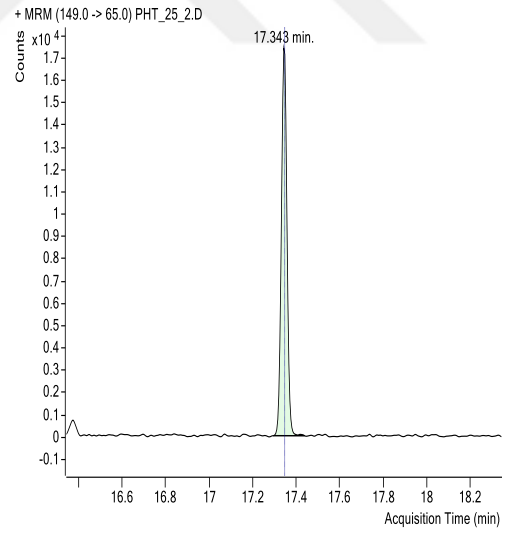
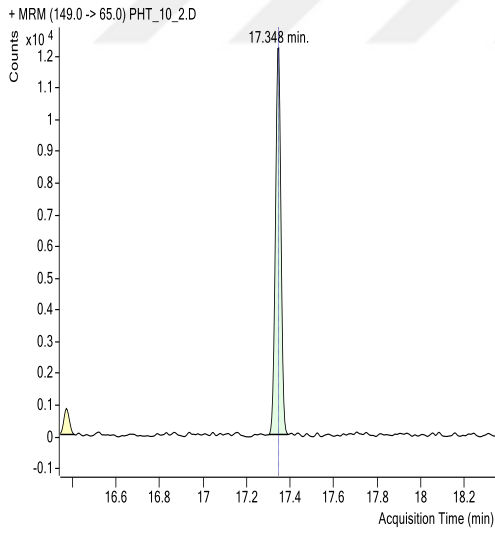
2-Dibütil Ftalat (DBP):

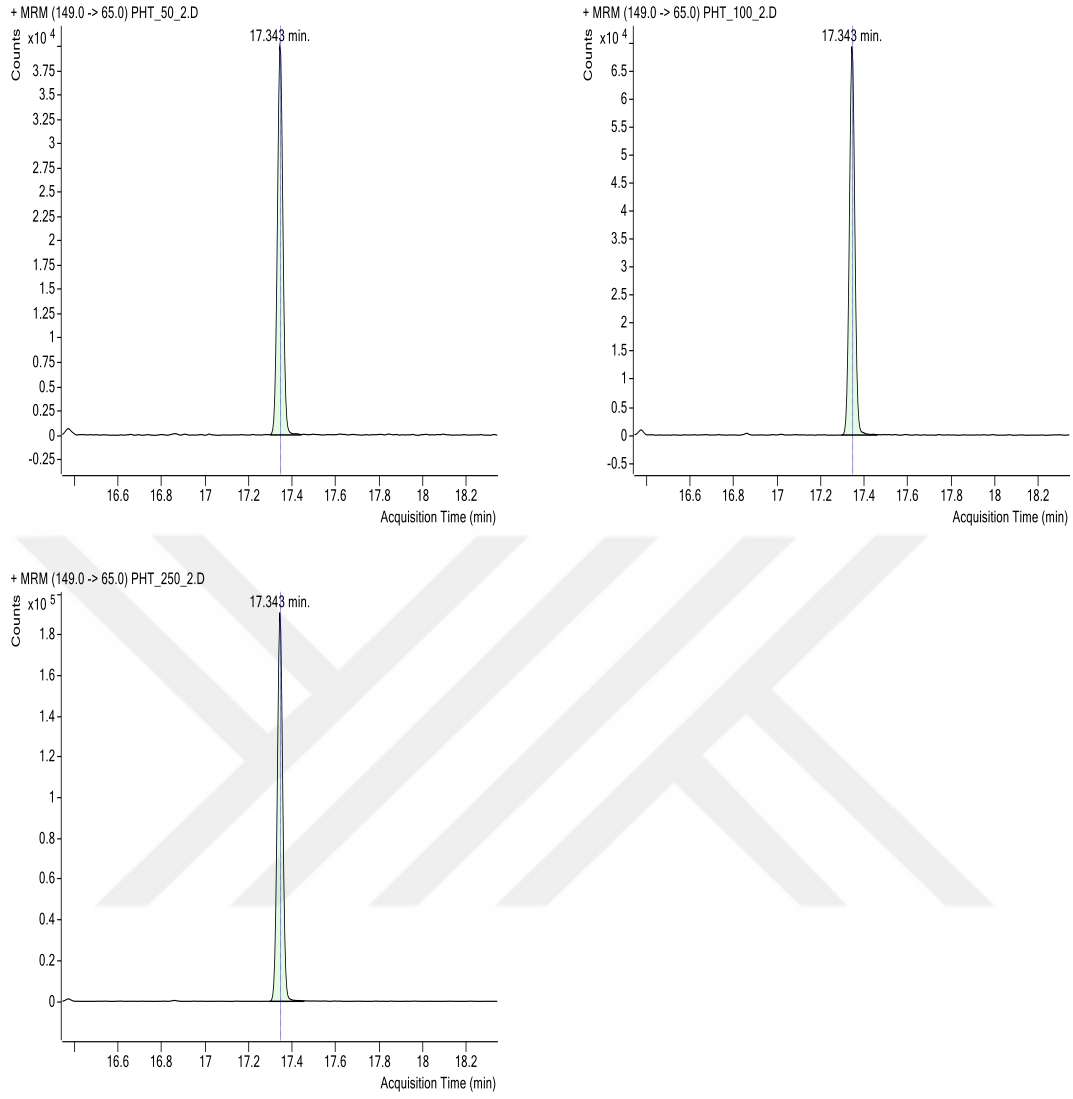
Dibutyl phthalate - 5 Levels, 5 Levels Used, 15 Points, 15 Points Used, 0 QCs

$y = 1322.942485 \cdot x + 1383.396028$
 $R^2 = 0.99587997$
Type: Linear, Origin: Ignore, Weight: None



Şekil 18. DBP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi



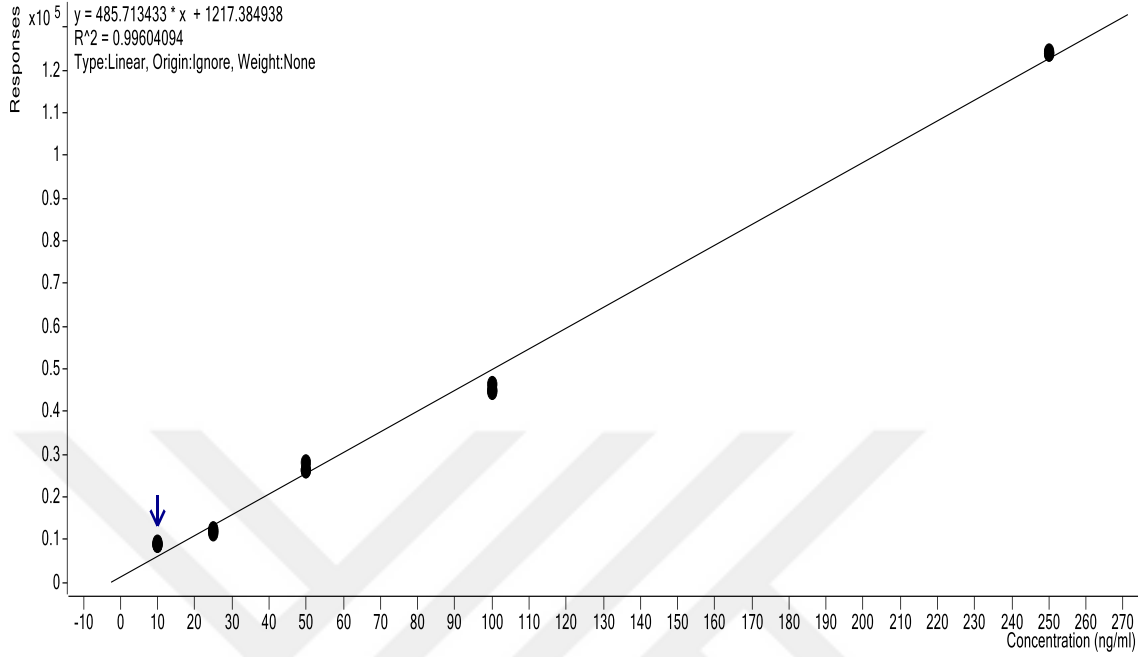


Şekil 19. DBP (t_R 17.348 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı

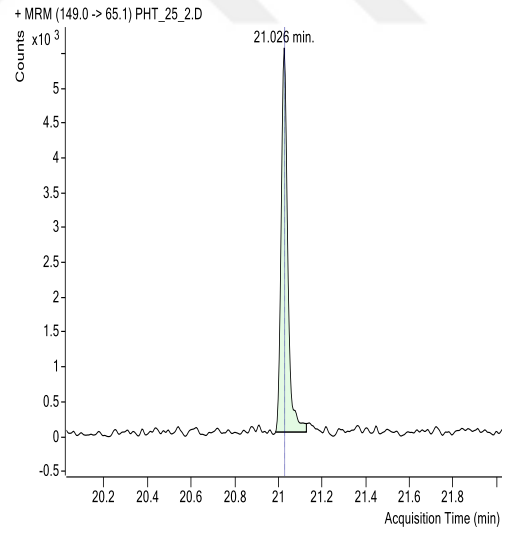
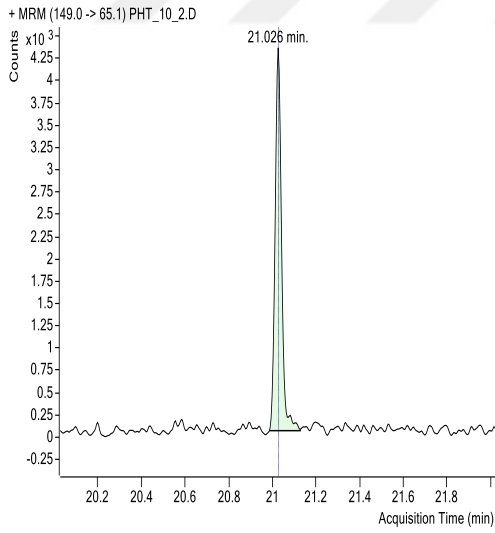
3-Bütıl Benzıl Ftalat (BBP):

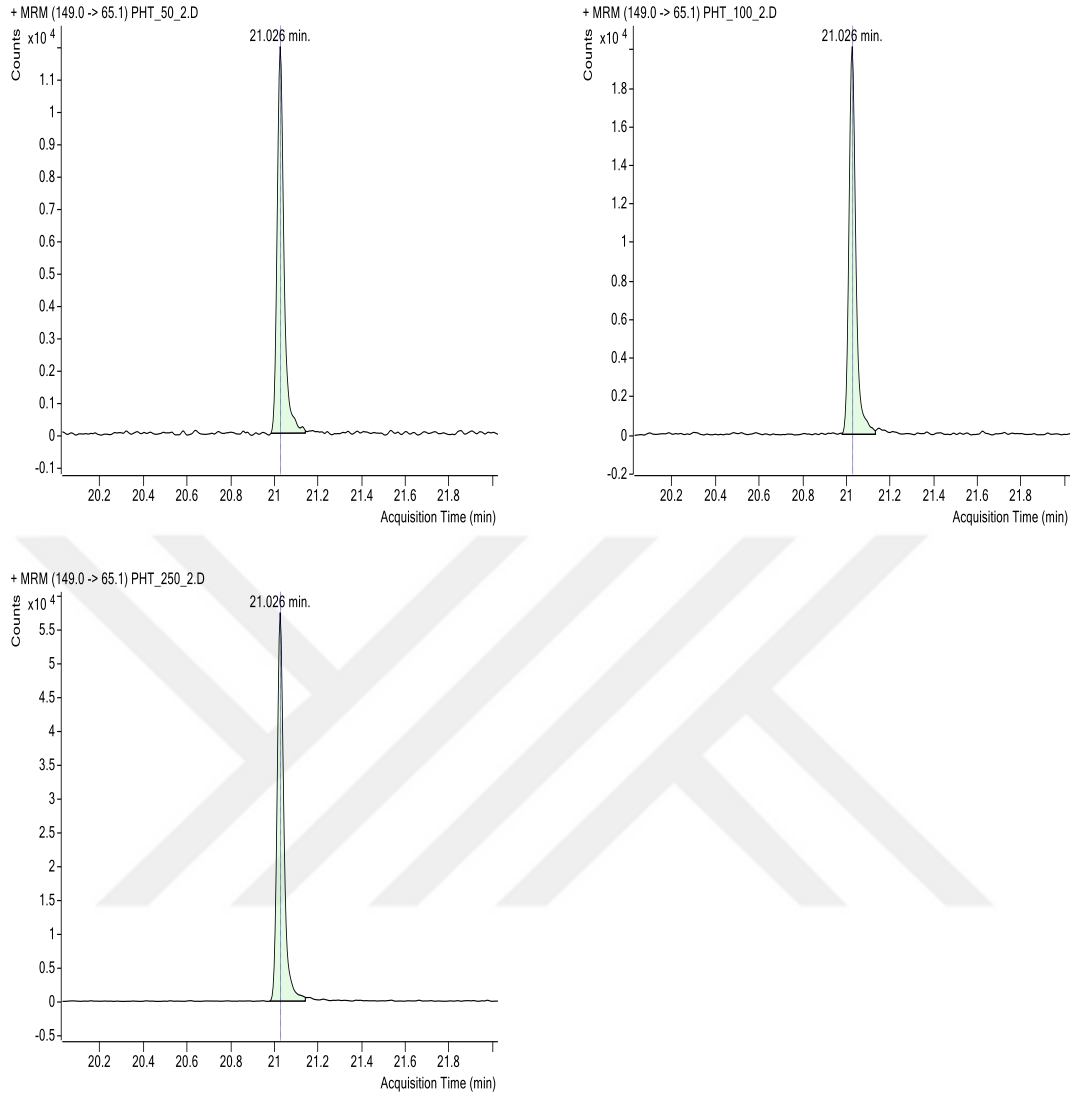
Butyl benzyl phthalate - 5 Levels, 5 Levels Used, 15 Points, 15 Points Used, 0 QCs

$y = 485.713433 * x + 1217.384938$
 $R^2 = 0.99604094$
Type: Linear, Origin: Ignore, Weight: None



Şekil 20. BBP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi



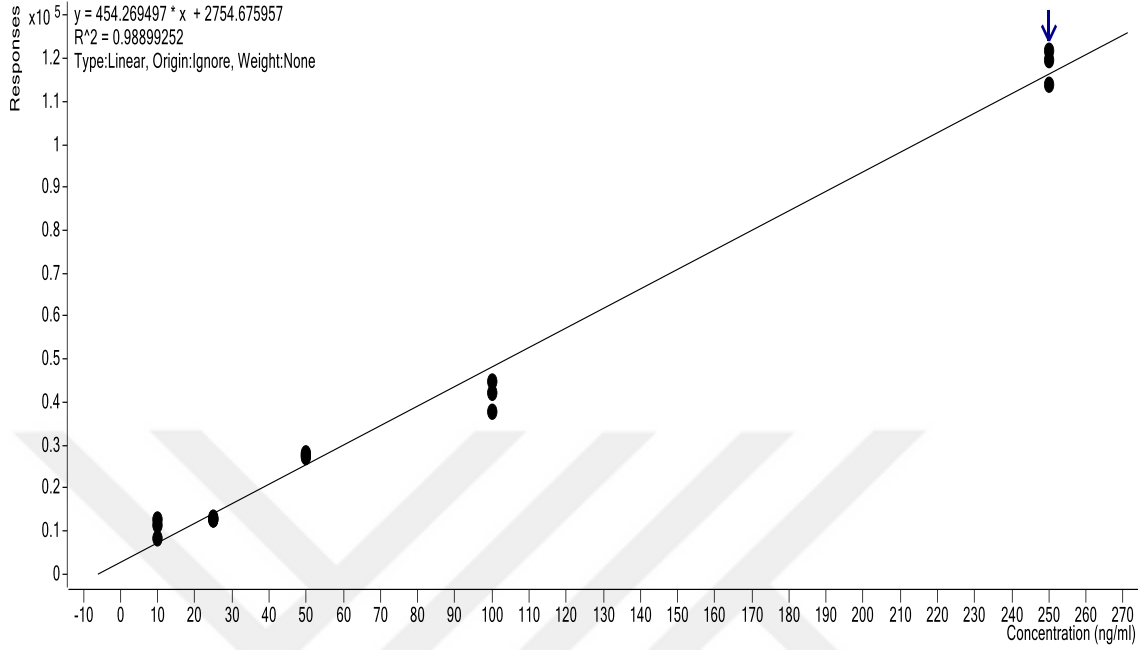


Şekil 21. BBP (t_R 21.026 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı

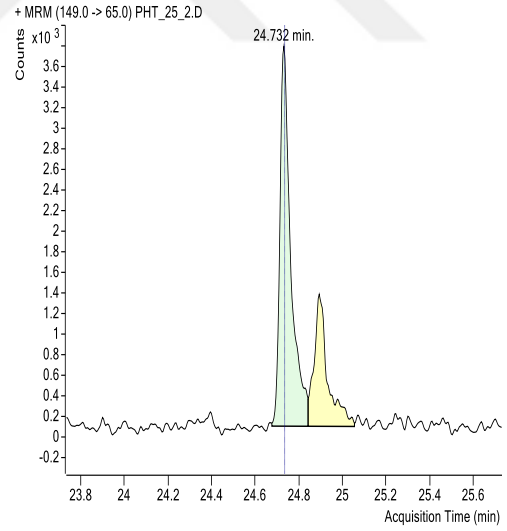
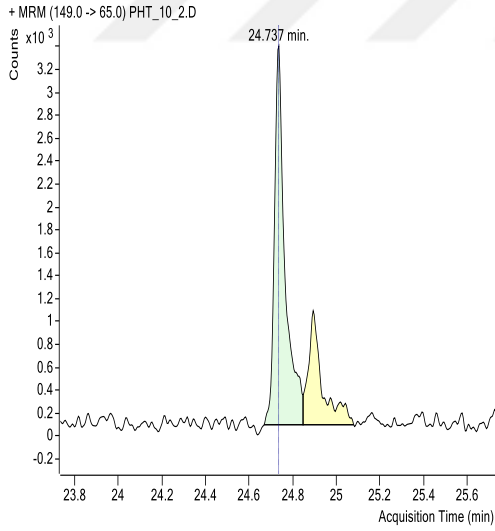
4-Di-(2-Etilhekzil) Ftalat (DEHP):

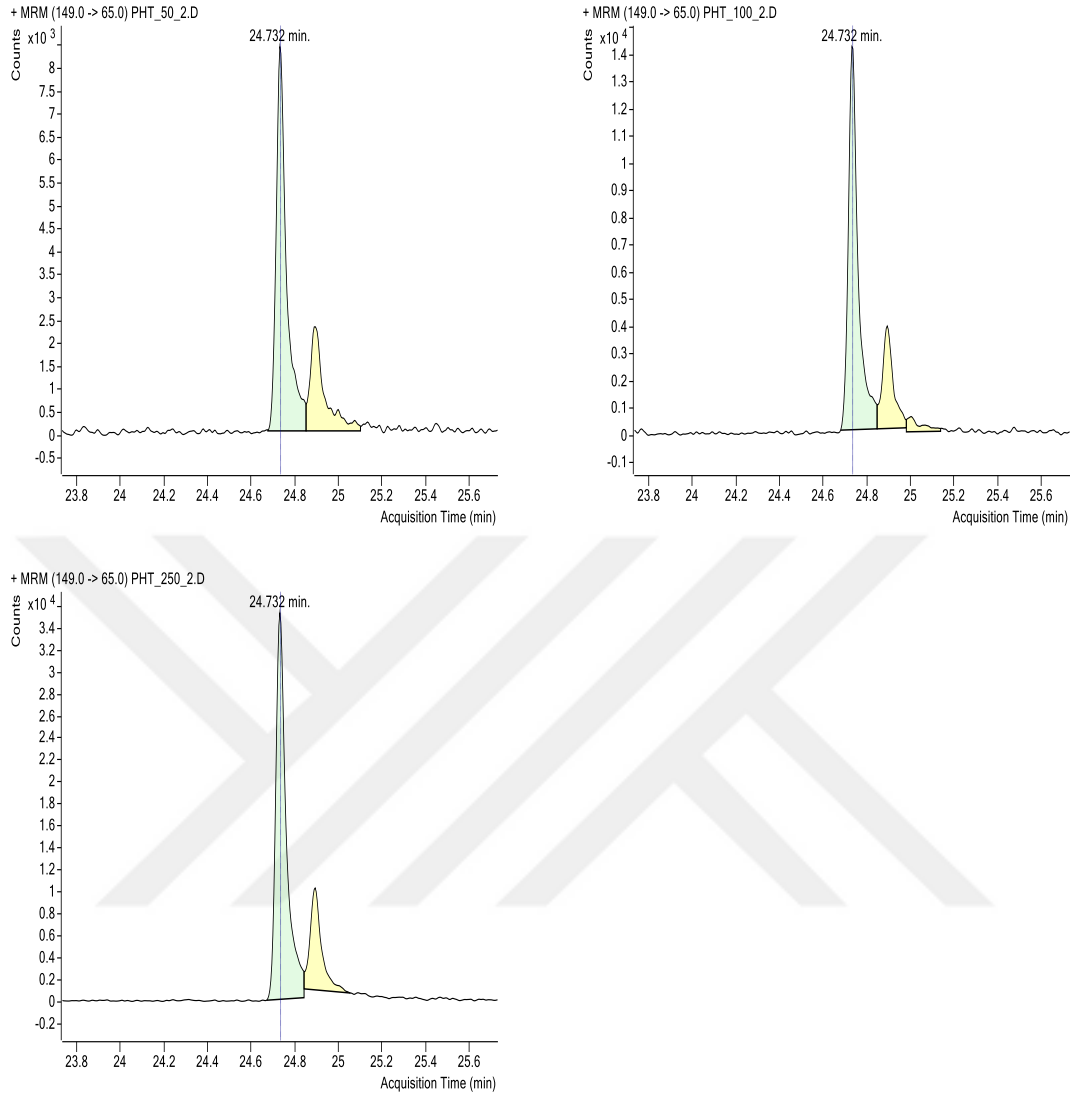
Bis(2-ethylhexyl) phthalate DEHP - 5 Levels, 5 Levels Used, 15 Points, 15 Points Used, 0 QCs

$y = 454.269497 * x + 2754.675957$
 $R^2 = 0.98899252$
Type: Linear, Origin: Ignore, Weight: None



Şekil 22. DEHP bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemi





Şekil 23. DEHP (t_R . 24.732 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı

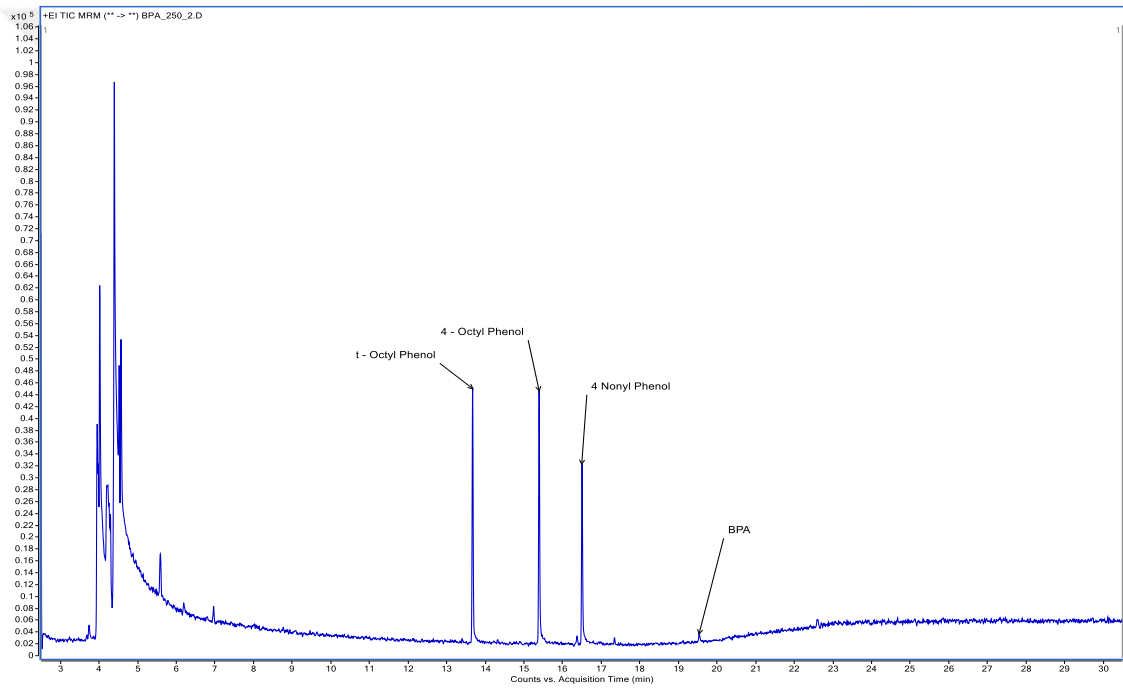
2.4.4.2.2. BF-A Standartına ait kalibrasyon eğri ve denklemi

Bisfenol-A standartına ait bileşik, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL olmak üzere heksanda çözüldü, 3 er kez enjekte edilerek ölçümler yapıldı ve kalibrasyon eğrileri hazırlandı. Şekil 24'te BF-A standartına ait GC/MS-MS kromatogramı verilmiştir. Kromatogramında BF-A ile birlikte üç farklı farklı nonil fenollerin standart pikleri bulunmaktadır, fakat çalışmamızda sadece BF-A sonuçları değerlendirilmiştir. Tablo 11 bisfenol-A standartına ait optimizasyon verilerini

içermektedir. Örneklerde tayin edilen BF-A'ya ait optimizasyon verileri Tablo 11'de, kalibrasyon eğri denklemi Şekil 25'te ve iyon dağılımı Şekil 26'te verilmiştir.

Tablo 11. Bisfenol-A'ya ait optimizasyon verileri

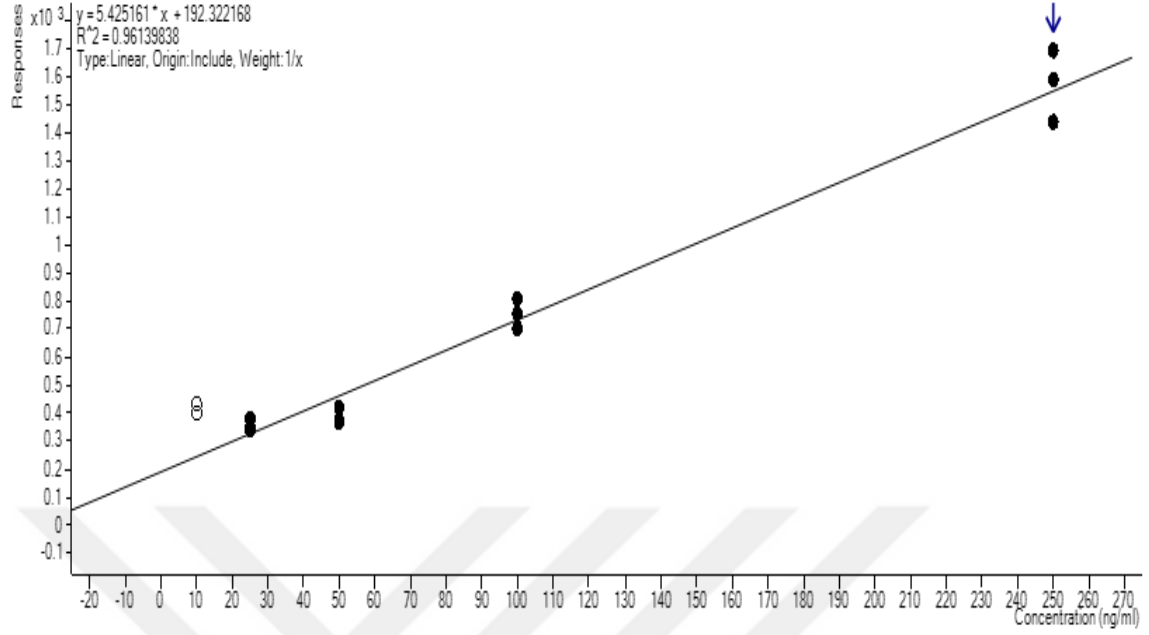
Standa rt adı	Molekül ağırlığı (g/mol)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Calibration curve $y=ax+b$ r^2	t _R . (dk.)
BF-A	228,29	213	91.0	$y=5.425x+192.32$ 0.9613	19.542



Şekil 24. BF-A standartına ait GC/MS-MS kromatogramı

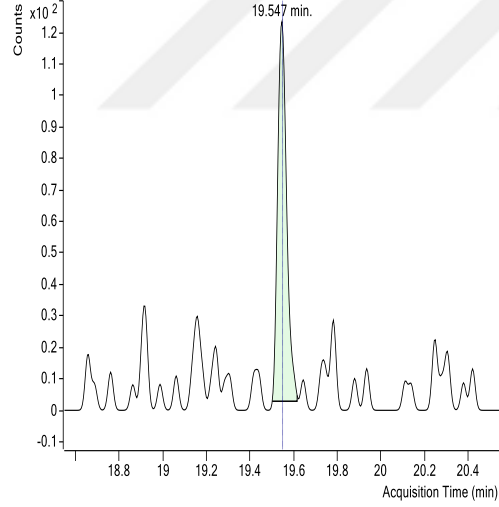
Bisphenol A - 5 Levels, 4 Levels Used, 15 Points, 12 Points Used, 0 QCs

$y = 5.425161 \cdot x + 192.322168$
 $R^2 = 0.96139838$
 Type: Linear, Origin: Include, Weight: 1/x

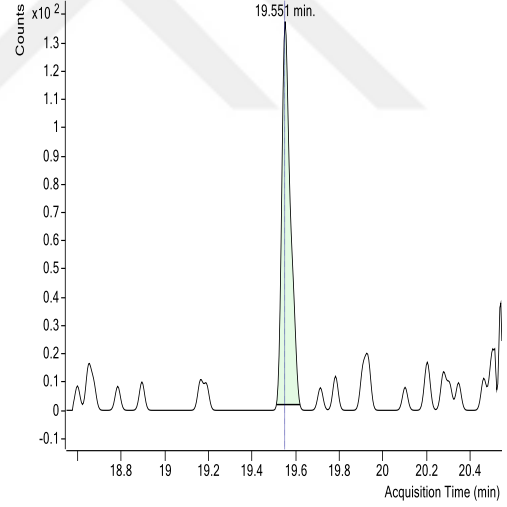


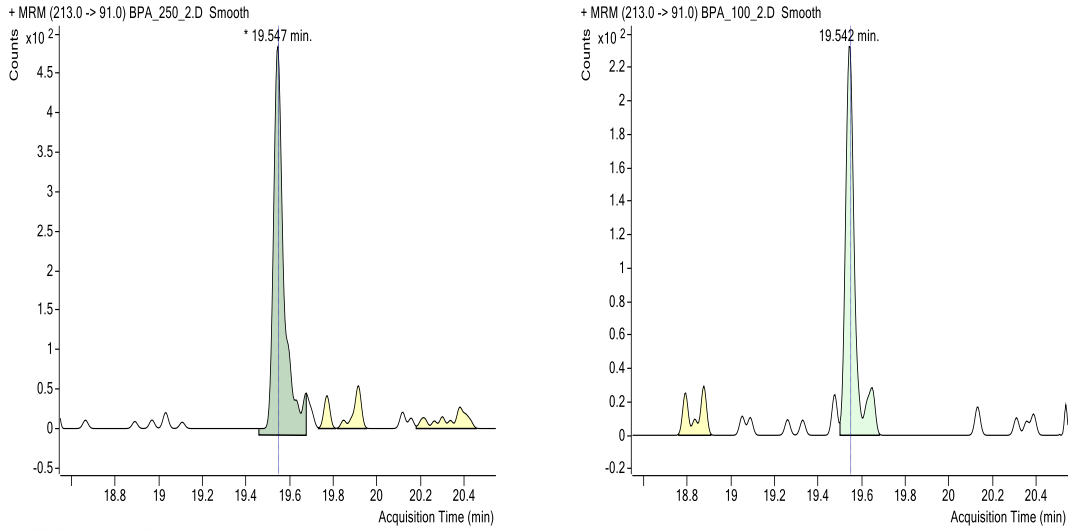
Şekil 25. BF-A bileşiğine ait kalibrasyon eğri ve denklemleri

+MRM (213.0 -> 91.0) BPA_25_2.D Smooth



+MRM (213.0 -> 91.0) BPA_50_2.D Smooth





Şekil 26. BF-A (t_R .19.542 dk.) standartına ait (10, 25, 50, 100 ve 250 ng/mL) product iyon dağılımı

2.5. İstatistiksel analizler

Ftalat esterlerinin birbirleriyle ve bisfenol-A ile ayrıca ortamın fiziko-kimyasal parametreleriyle olan korelasyonları ve faktör analizleri araştırılmıştır. Korelasyon ve temel bileşen analizinde (PCA) Statistica© (v6) programı kullanılmıştır. Temel bileşenler analizi çok değişkenli bir veri seti içerisindeki bilgiyi daha az değişkenle boyut indirgenmesi ve yorumlanmasını sağlayarak minimum bilgi kaybıyla sınıflandırıp açıklayan, çok değişkenli bir istatistik yöntemidir. Değişkenler arasındaki bağımlılık yapısının yok edilmesi ve kaynak belirlemek, verilerin değişimine en fazla ve en az katkı sağlayan yönleri açıklayarak yorumlamaya kolaylık sağlamaktadır. Bu çalışmada faktörler analizi yapılmış, bileşen matris (component matris) tablosu çizilmiştir. Korelasyon hesaplama tekniği olarak; pearson ve spearman korelasyon kullanılmıştır. Pearson korelasyon analiz yöntemi; iki sayısal ölçüm orantısal ve normal dağılım gösteriyor ise bu sayısal ölçülerin arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığını araştırır. Doğrusal bir ilişki söz konusu ise ilişkinin yönünü ve şiddetini açıklar. Eğer iki sayısal ölçüm orantısal fakat normal dağılım göstermiyorsa spearman korelasyon analizi yapılır.

Değişken parametrelerin ilişki gücünü ve yönünü ortaya koymak için standart bir değer kullanılır. Bu standart değer, korelasyon katsayısı (r) olarak adlandırılmaktadır. Korelasyon katsayısı pozitif ise, değişkenlerden biri artarsa diğerinin de arttığını, negatif ise,

değişkenlerden biri arttıkça diğerrinin azaldığını göstermektedir. Bir korelasyon katsayısının yorumlanabilmesi için, p değerrinin $+1$ ile -1 arasında olup 0.05 den daha küçük olması gerekir. Korelasyon katsayısı (r), $0,8$ den büyükse yüksek, $0,4-0,6$ aralığında orta, $0,2-0,4$ aralığında zayıf ve $0,2$ 'den küçük bir değerde ise çok zayıf yada korelasyon yoktur yorumu yapılır.



3. BULGULAR

3.1. Örneklerin Fiziko-kimyasal bulguları

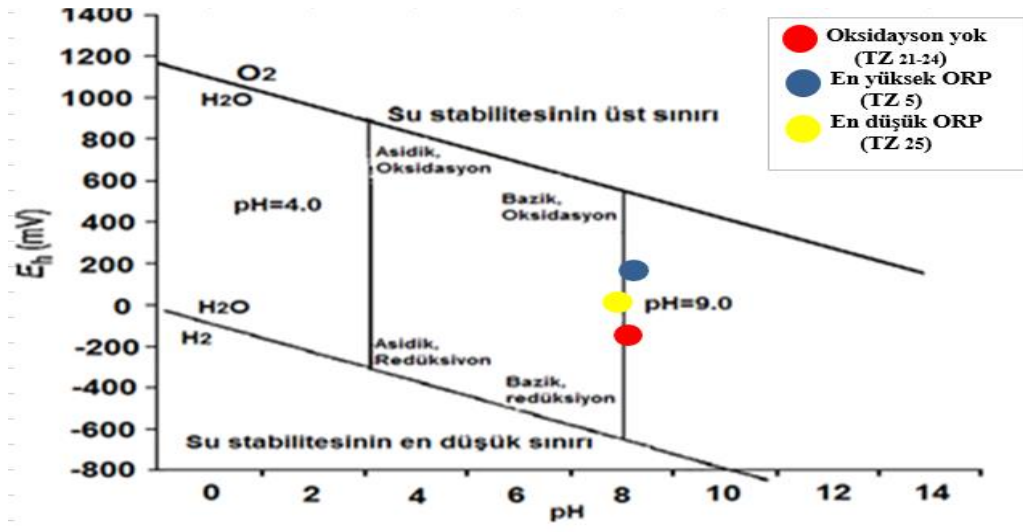
3.1.1. Redoks potansiyeli ve pH Dağılımı

Redoks potansiyeli ölçümleri, örnekleme noktasındaki sedimentte mevcut redoks koşullarına bağlı mikrobiyal metabolik aktivite hakkında bilgi vermektedir (Grafik 1 ve Tablo 12 ve 13; DeLaune ve Reddy, 2005).

Tablo 12. Elektron tutucu ve mikrobiyal metabolik aktiviteyi gösteren redoks potansiyeli aralıkları (DeLaune ve Reddy, 2005).

Anaerobik					Aerobik	Sediment koşulları					
Yüksek azalma	Azalma		Orta azalma		Oksidasyon	Redoks koşulları					
CO ₂	SO ₄ ²⁻	Fe ₃ ⁺	Mn ⁴⁺	NO ₃ ⁻	O ₂	Elektron tutucu					
Anaerobik		Fakültatif			Aerobik	Mikrobiyal metabolizma					
-300	-200	-100	0	+100	+200	+300	+400	+500	+600	+700	(mV)

En yüksek ORP değeri, TZ₅ örnekleme noktasında 338,5 mV iken, en düşük değer TZ₂₅ örnekleme noktasında 16,6 mV olarak tespit edilmiş olup, genelde Tuzla liman içi sedimentlerinde redoks koşulları; Fe₃⁺, Mn₄⁺, ve NO₃⁻ ve bazik şartların varlığında (8,89 ile 7,42 arasında), hakim **anaerobik fakültatif mikrobiyal aktivite** etkinliğini desteklemektedir (SO₄²⁻ varlığında anaerobik aktivite izlerini taşıyan TZ₂₁ ve TZ₂₄ istasyonları hariç) (Tablo13; Yüksek ve diğerleri, 2016).



Grafik 1. Liman sedimentlerinde tespit edilen oksidasyon ve redüksiyon durumu (Krauskopf, 1967).

Tablo 13. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait derinlik (m), pH, ORP (mV) (Yüksek ve diğerleri, 2016) ve redoks koşulları elektron tutucu dağılımı.

Örnekleme noktası	Derinlik	pH	ORP	Redoks koşulları elektron tutucu
TZ ₁	8	8,26	247,7	Mn ⁴⁺
TZ ₂	5	7,67	326,5	NO ₃ ⁻
TZ ₃	8	8,49	208,6	Mn ⁴⁺
TZ ₄	6	8,4	293,1	Mn ⁴⁺
TZ ₅	5	8,49	338,5	NO ₃ ⁻
TZ ₆	11	7,84	210,1	Mn ⁴⁺
TZ ₇	10	7,42	43,4	Fe ³⁺
TZ ₈	7	7,98	280,8	Mn ⁴⁺
TZ ₉	7	7,5	311,7	NO ₃ ⁻
TZ ₁₀	12	8,74	197,2	Mn ⁴⁺
TZ ₁₁	11	8,16	206,4	Mn ⁴⁺
TZ ₁₂	9	8,22	36,9	Fe ³⁺
TZ ₁₃	12	8,69	189,8	Mn ⁴⁺
TZ ₁₄	10	7,5	25	Fe ³⁺
TZ ₁₅	8	8,42	313,8	NO ₃ ⁻
TZ ₁₆	12	8,02	28	Fe ³⁺
TZ ₁₇	11	8,56	80	Fe ³⁺
TZ ₁₈	9	8,4	219	Mn ⁴⁺
TZ ₁₉	6	8,2	286,1	Mn ⁴⁺
TZ ₂₀	13	8,34	334,8	NO ₃ ⁻
TZ ₂₁	10	8,53	-5,8	SO ₄ ²⁻
TZ ₂₂	11	7,97	156	Mn ⁴⁺
TZ ₂₃	10	8,89	64,8	Fe ³⁺
TZ ₂₄	11	8,41	-12	SO ₄ ²⁻
TZ ₂₅	7	8,02	16,6	Fe ³⁺
TZ ₂₆	8	8,58	159,3	Mn ⁴⁺
TZ ₂₇	9	8,43	195,8	Mn ⁴⁺
TZ ₂₈	8	7,96	234,4	Mn ⁴⁺
TZ _{Ref}	21	8,3	278	Mn ⁴⁺
Minumum	5	7,42	16,6	
Maksimum	21	8,3	338,5	
Ortalama	9,48	8,22	181,53	+

3.1.2. Tane boyutu dağılımı

Çalışma alanını temsil eden örneklerin çakıl (%0,2-19,6), kum (%1,7-84,6), silt (%7,1-48,7) ve kil (%5-70,2) içeriğinin oldukça geniş bir aralıkta değiştiği, ortalama çakıl, kum, silt ve kil

değerlerinin sırasıyla %3,3-18,6-33,5 ve 44,6 olduğu tespit edilmiştir (Yüksek ve diğerleri, 2016; Tablo 14).

Tablo 14. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait tane boyutu dağılımı (%) (Yüksek ve diğerleri, 2016).

İst. Adı	Kum	Silt	Kil
TZ ₁	37,10	31,00	28,20
TZ ₂	84,60	7,50	6,30
TZ ₃	13,10	44,40	42,10
TZ ₄	42,30	25,90	24,80
TZ ₅	77,90	7,10	5,00
TZ ₆	22,20	37,70	33,20
TZ ₇	4,10	43,10	50,00
TZ ₈	6,30	41,10	50,80
TZ ₉	74,50	8,10	9,00
TZ ₁₀	4,20	42,70	52,40
TZ ₁₁	3,10	42,40	54,20
TZ ₁₂	2,90	42,60	53,60
TZ ₁₃	4,00	42,70	51,80
TZ ₁₄	5,80	48,70	44,00
TZ ₁₅	11,30	36,70	50,30
TZ ₁₆	3,20	31,70	62,40
TZ ₁₇	1,70	31,80	63,10
TZ ₁₈	3,20	41,30	54,90
TZ ₁₉	19,20	33,60	43,20
TZ ₂₀	1,40	37,90	59,80
TZ ₂₁	1,30	28,30	70,20
TZ ₂₂	2,80	39,80	57,30
TZ ₂₃	2,60	34,10	63,00
TZ ₂₄	6,30	30,90	61,90
TZ ₂₅	16,10	42,60	35,40
TZ ₂₆	21,40	34,50	40,80
TZ ₂₇	11,80	32,90	53,00
TZ ₂₈	36,20	17,20	27,00
TZ _{Ref}	5,25	28,20	65,40
Minumum	1,70	7,10	5,00
Maksimum	84,60	48,70	70,20
Ortalama	18,13	33,33	45,28

3.1.3. Elemental madde (CHN-S) dağılımı

Denizel ekosistem çalışmalarında karbon (C) ve azot (N) jeokimyasal süreçleri değerlendirmek ve antropojenik etkiyi tespit etmek için kullanılır. Hidrolojik akışları ve tortul süreçlerinin izlerini taşıyan araçlardır (Souzaa ve diğerleri, 2017). Elementel bileşim ve Karbon/Azot (C/N) oranı sedimentte organik maddenin kökeni hakkında bilgiler verir (Jacob ve diğerleri, 2011; Hedges ve diğerleri, 1997). Sedimentteki organik karbon ve azot bitkilerin, hayvanların, planktonların biyolojik faaliyetlerinden, gübre, kimyasal kirletici maddeler organik atıklar gibi antropojenik kaynakların ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Avramidis ve diğerleri, 2015). C/N oranları 4 ile 10 arasında genellikle algler ve non vasküler bitkilerin denizel ekosisteme girişini 20'den daha yüksek oranlar ise yüksek selüloz içerikli karasal bitkilerin denizel ekosisteme girişini ifade eder. 12-20 arasında olan C/N oranları ise organik maddenin vasküler ve non-vasküler karışımının varlığını desteklemektedir. Bu çalışmada C/N oranlarına göre, bütün istasyonlarda denizel ekosistemdeki organik madde kaynaklarının karasal kökenli olduğu tespit edilmiştir (Tablo 15).

Tablo 15. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait elemental madde miktarları, C/N oranları, ve organik madde kaynakları

İst. Adı	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	C/N	Kaynak
TZ ₁	0,011	3,43	1,05	1,27	311,82	Karasal
TZ ₂	0,012	0,99	0,80	-	82,5	Karasal
TZ ₃	0,06	2,35	0,81	-	39,17	Karasal
TZ ₄	0,026	2,91	1,61	-	111,93	Karasal
TZ ₅	0,04	5,73	0,85	-	143,25	Karasal
TZ ₆	0,06	2,26	1,17	1,44	37,67	Karasal
TZ ₀₇	0,037	2,78	1,25	1,34	75,14	Karasal
TZ ₈	0,05	2,9	1,84	-	58	Karasal
TZ ₉	0,042	4,75	1,05	-	113,1	Karasal
TZ ₁₀	0,058	2,52	1,64	-	43,45	Karasal
TZ ₁₁	0,042	2,02	1,77	2,20	48,1	Karasal
TZ ₁₂	0,054	2,57	1,49	-	47,59	Karasal
TZ ₁₃	0,061	2,35	1,58	-	38,53	Karasal
TZ ₁₄	0,068	2,53	1,37	-	37,21	Karasal
TZ ₁₅	0,036	2,26	1,04	-	62,78	Karasal
TZ ₁₆	0,028	2,73	1,84	-	97,5	Karasal
TZ ₁₇	0,014	2,57	1,75	-	183,58	Karasal
TZ ₁₈	0,044	2,5	1,60	-	56,89	Karasal
TZ ₁₉	0,039	2,41	1,35	-	61,8	Karasal
TZ ₂₀	0,073	2,61	2,04	-	35,76	Karasal
TZ ₂₁	0,076	3,16	1,85	-	41,58	Karasal
TZ ₂₂	0,116	3,27	1,62	-	28,19	Karasal
TZ ₂₃	0,089	2,76	1,40	-	31,01	Karasal
TZ ₂₄	0,025	3,48	1,59	-	139,2	Karasal
TZ ₂₅	0,11	3,81	1,27	-	34,64	Karasal
TZ ₂₆	0,075	3,69	2,11	-	49,2	Karasal
TZ ₂₇	0,091	3,20	1,24	-	35,17	Karasal
TZ ₂₈	0,035	2,43	1,57	-	69,43	Karasal
TZ _{Ref}	0,037	2,84	1,57	-	76,76	Karasal

3.1.4. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) dağılımı

Kireç taşı olarak bilinen kalsiyum karbonat doğada en fazla eski kayalarda ve deniz kabuklarında bulunur. Mekanik veya biyolojik olarak aşınmış olan kayaç kırıntıları inorganik olarak denizel ortama ulaşır ve organizmalar tarafından deniz suyundan çöktülürler. Çok sık olarak, kalkerli alg, plankton ve omurgasızların parçalanmış iskeletleri ile denizel ekosistemde birikirler.

CaCO_3 tarımsal gübre, çelik, demirin saflaştırılması, çimento yapımı, dolgu malzemesi, mermer ve tebeşir gibi malzelerin yapımında kullanılmaktadır. Seramiğin ve PVC'nin üretiminde de kullanılır. Örnekleme noktalarında CaCO_3 oranları (%) 3,96-52,97 arasında tespit edilmiştir. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait CaCO_3 (%) bulgularının dağılımı Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarına ait CaCO_3 % dağılımı

İst. Adı	$\text{CaCO}_3(\%)$
TZ₁	24,68
TZ₂	6,12
TZ₃	10,81
TZ₄	15,29
TZ₅	45,87
TZ₆	12,83
TZ₇	12,70
TZ₈	11,62
TZ₉	52,97
TZ₁₀	3,96
TZ₁₁	9,97
TZ₁₂	10,80
TZ₁₃	7,48
TZ₁₄	9,83
TZ₁₅	11,72
TZ₁₆	8,20
TZ₁₇	8,74
TZ₁₈	9,28
TZ₁₉	12,78
TZ₂₀	8,52
TZ₂₁	9,86
TZ₂₂	6,24
TZ₂₃	8,30
TZ₂₄	26,43
TZ₂₅	18,79
TZ₂₆	13,54
TZ₂₇	17,04
TZ₂₈	25,78
TZ_{Ref}	13,01
Minumum	3,96
Maksimum	52,97
Ortalama	14,94

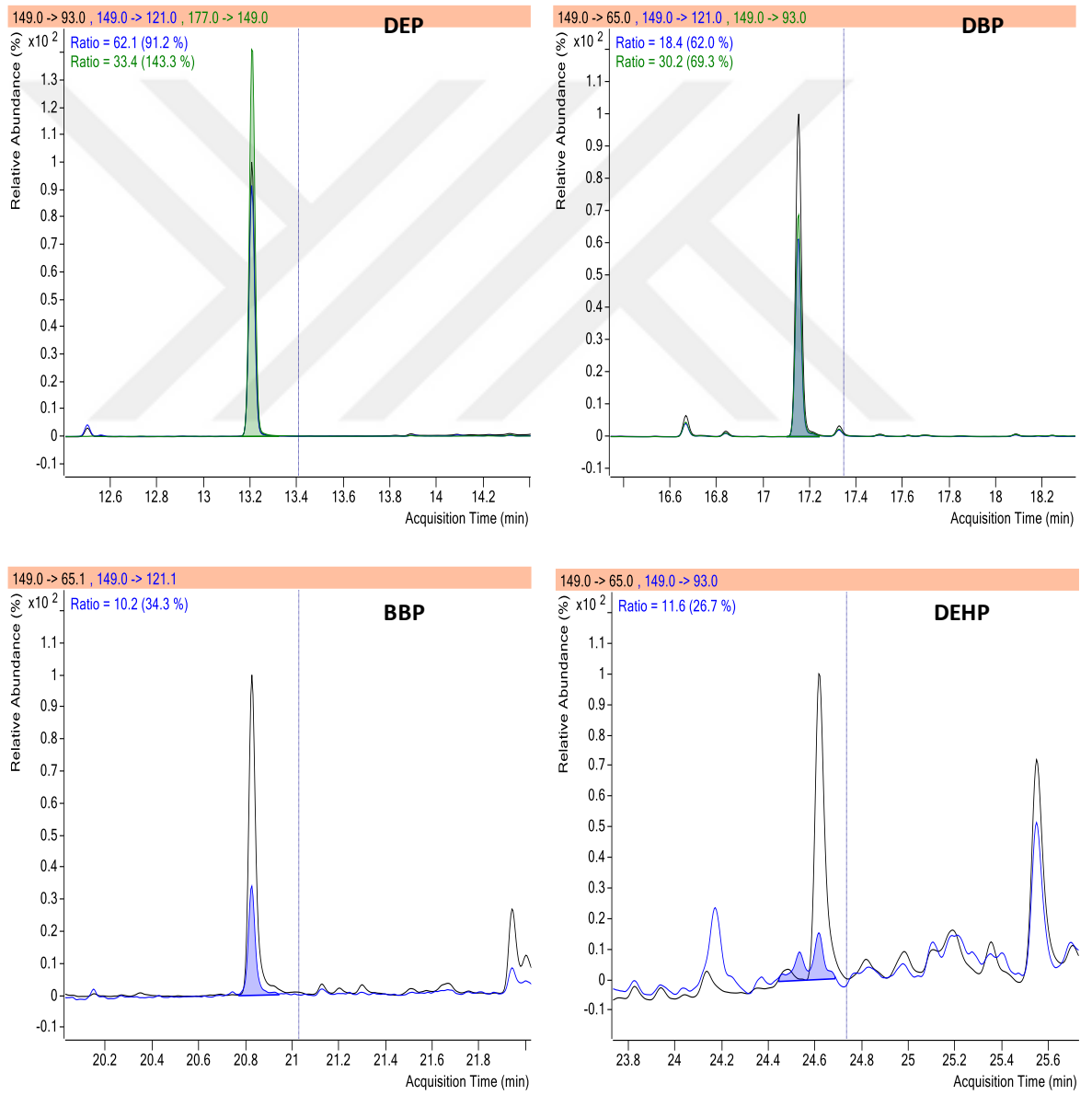
3.2. Örneklerin GC/MS-MS kalitatif analiz bulguları

3.2.1. Ftalat esterleri

Tuzla tersaneler bölgesinde tespit edilen ftalat esterlerinin dağılımına ait GC/MS-MS kromatogramları Şekil 27-55'te verilmiştir.

1. TZ₁ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

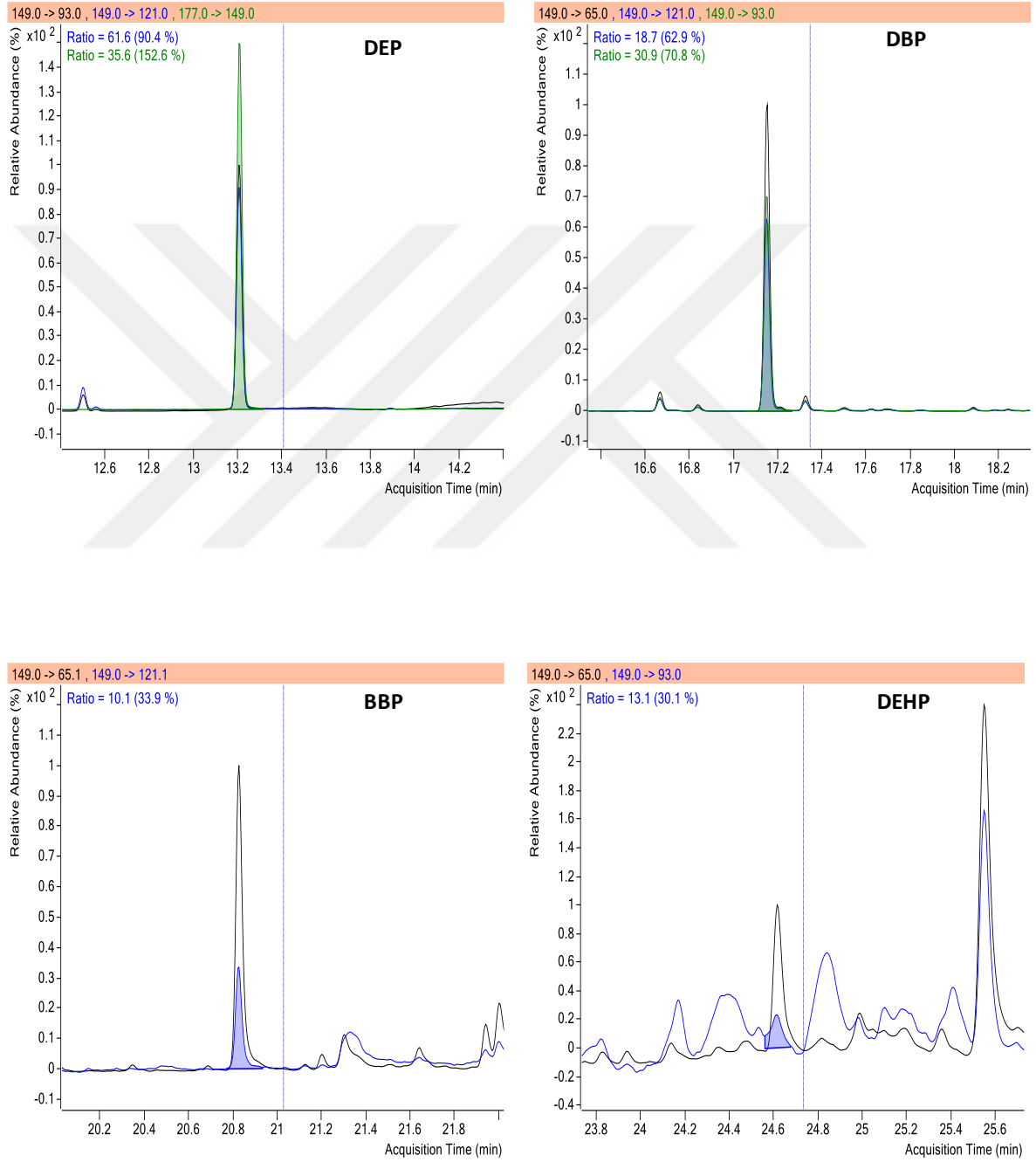
TZ₁ istasyonunda; DEP (t_R .13.208 dk.), DBP (t_R .17.154 dk.), BBP (t_R .20.828 dk.), DEHP (t_R .24.616 dk.) ve GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 27'de verilmiştir.



Şekil 27. TZ₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

2. TZ₂ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

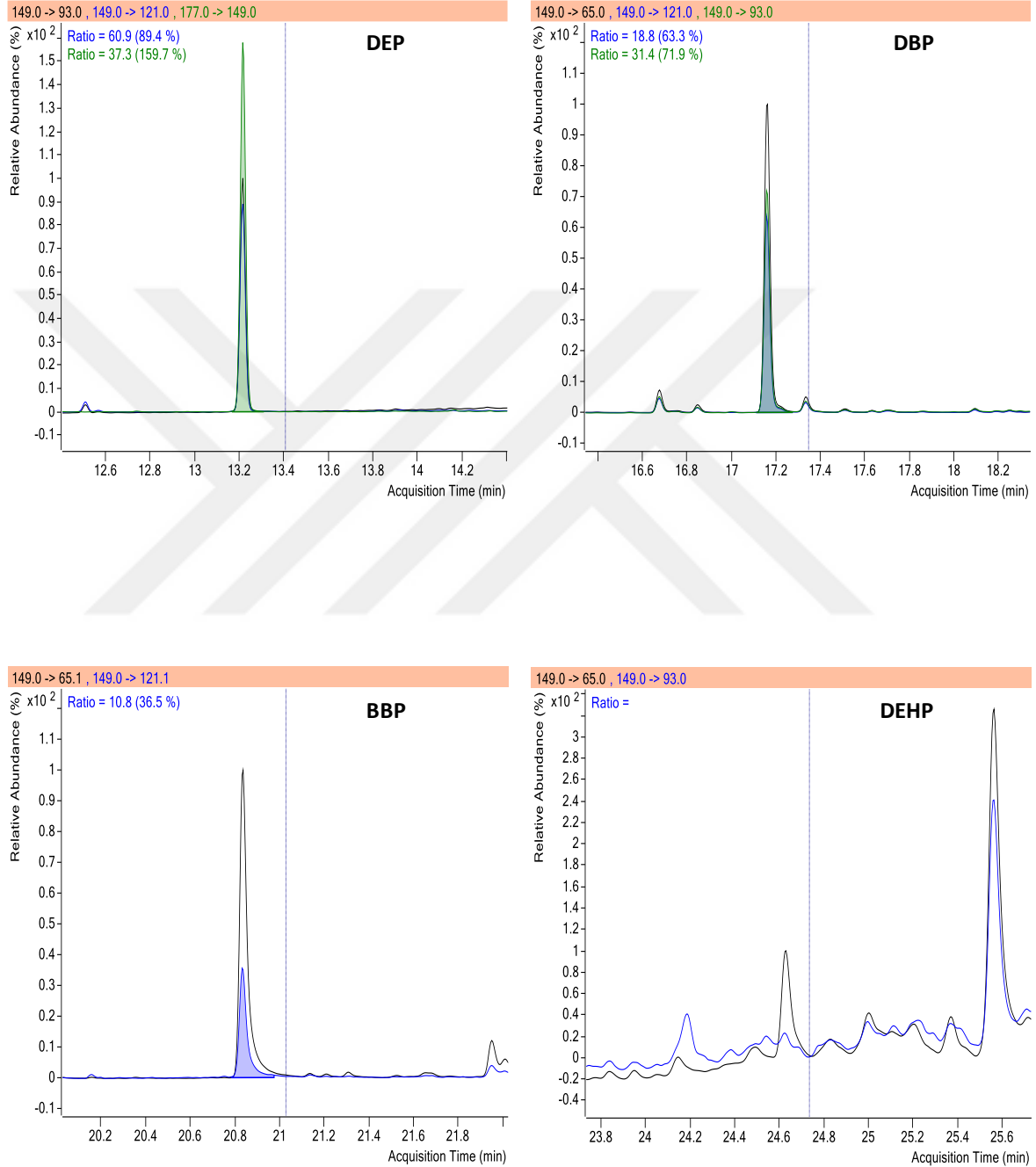
TZ₂ istasyonunda; DEP (t_R.13.208 dk.), DBP (t_R.17.154 dk.), BBP (t_R.20.828 dk.) ve DEHP (t_R.24.616 dk.) tespit edilmiştir ve GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 28’de verilmiştir.



Şekil 28. TZ₂ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

3. TZ₃ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

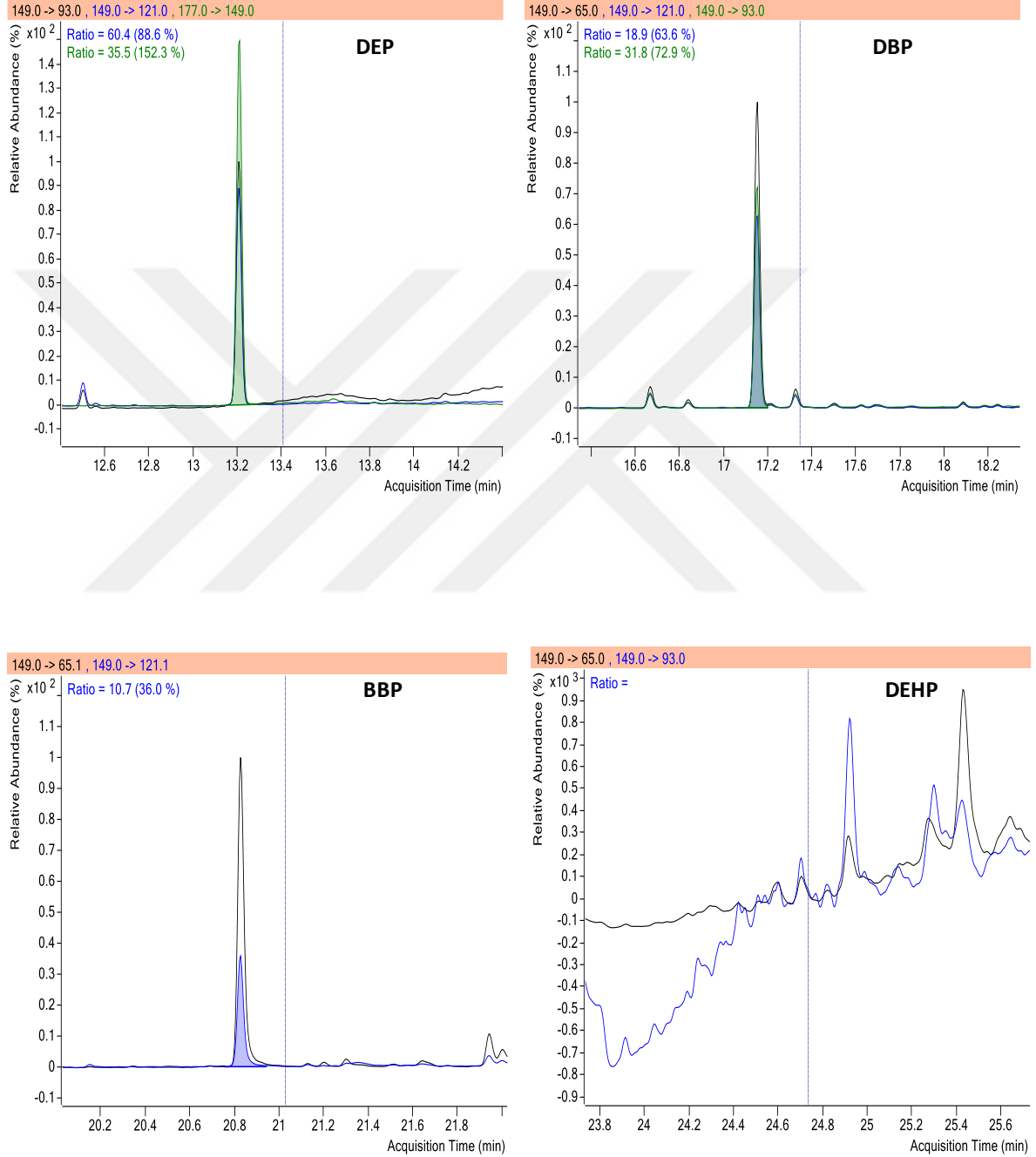
TZ₃ istasyonunda DEP (t_R.13.217 dk.), DBP (t_R.17.163 dk.), BBP (t_R.20.837 dk.) ve DEHP (t_R.24.630 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 29. TZ₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

4. TZ₄ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

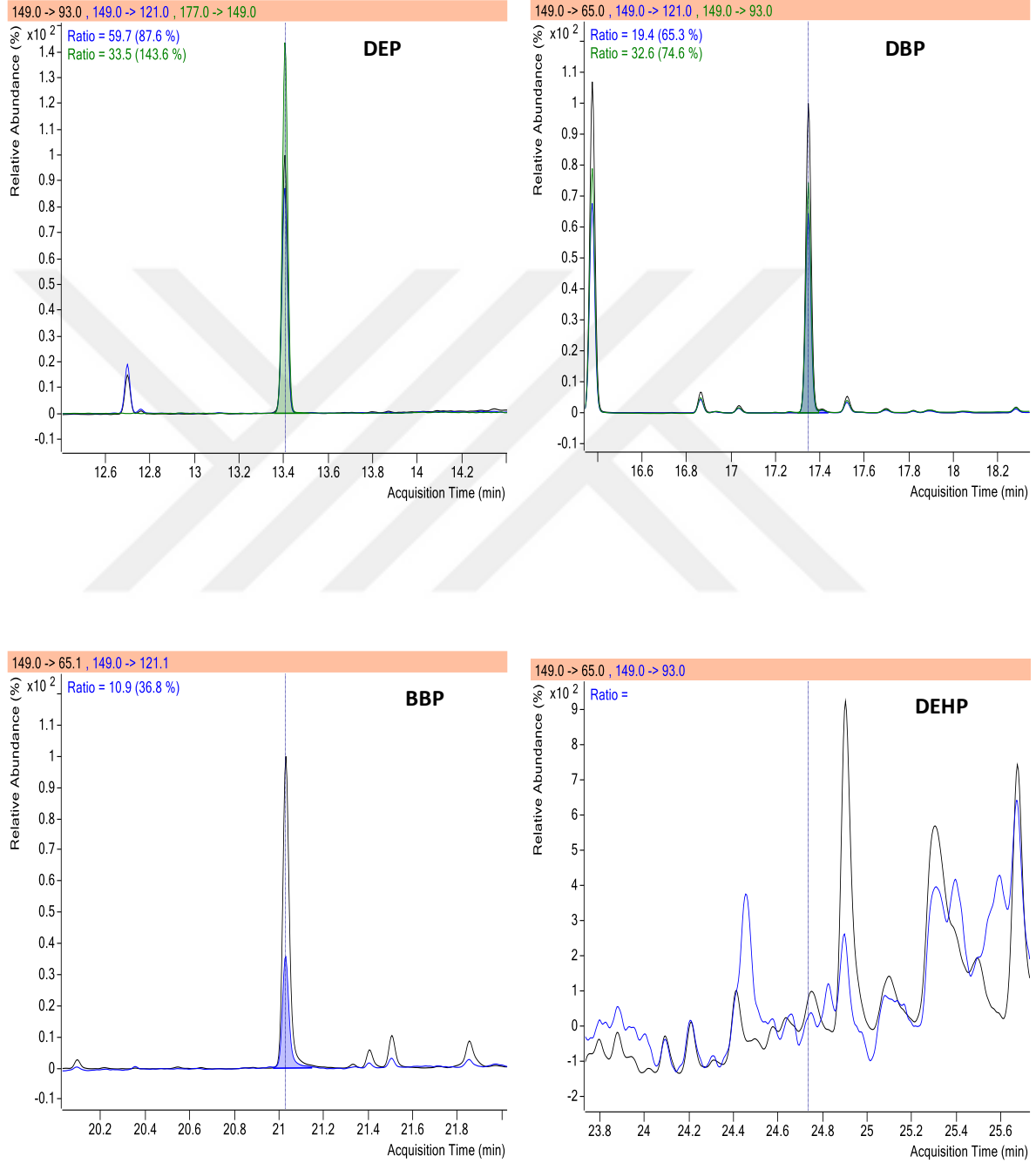
TZ₀₄ istasyonunda; DEP (t_R.13.208 dk.), DBP (t_R.17.154 dk.), BBP (t_R.20.828 dk.) ve DEHP (t_R.24.704 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 30. TZ₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

5. TZ₅ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

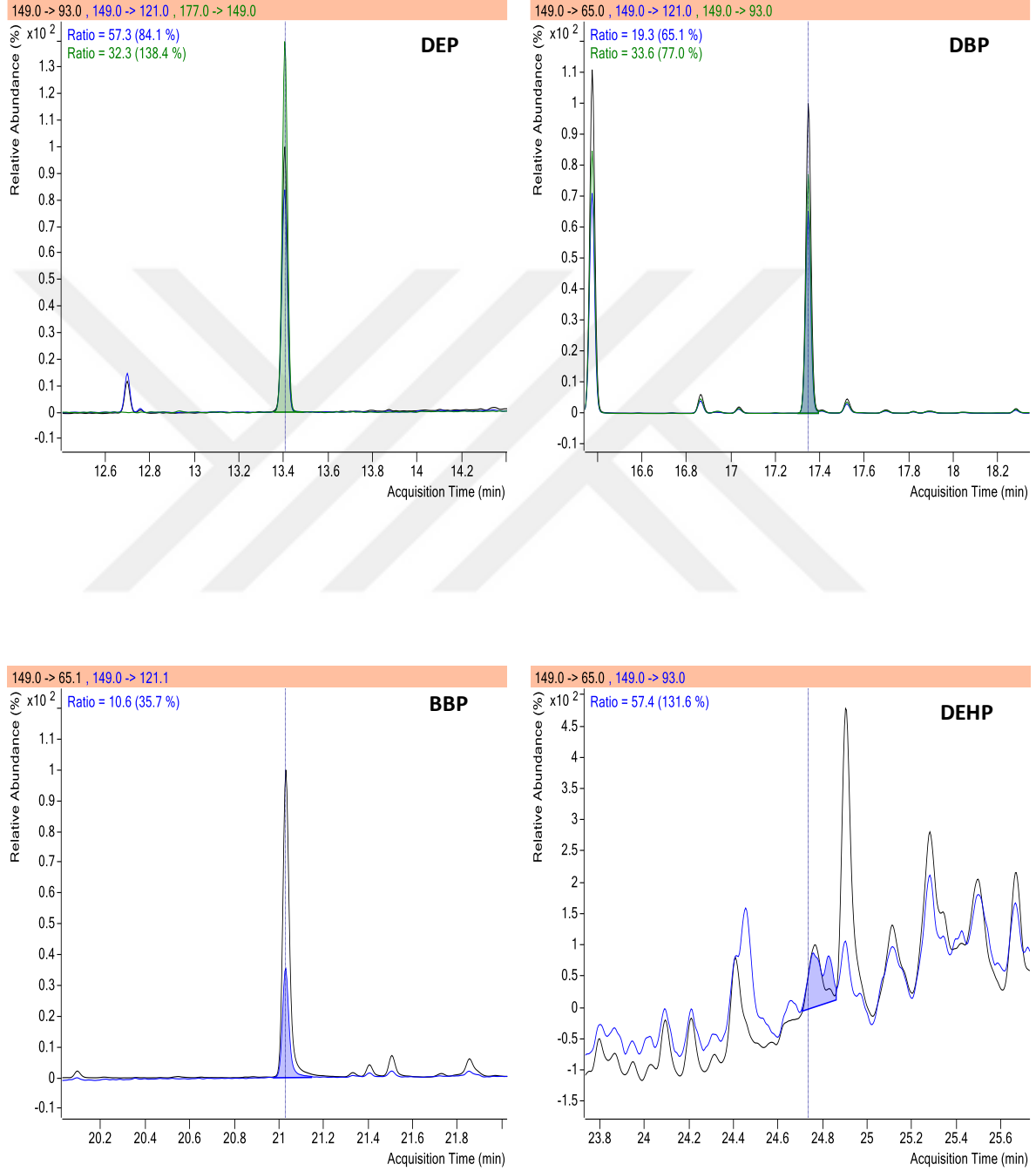
TZ₅ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), DBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.750}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 31’de verilmiştir.



Şekil 31. TZ₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

6. TZ₆ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

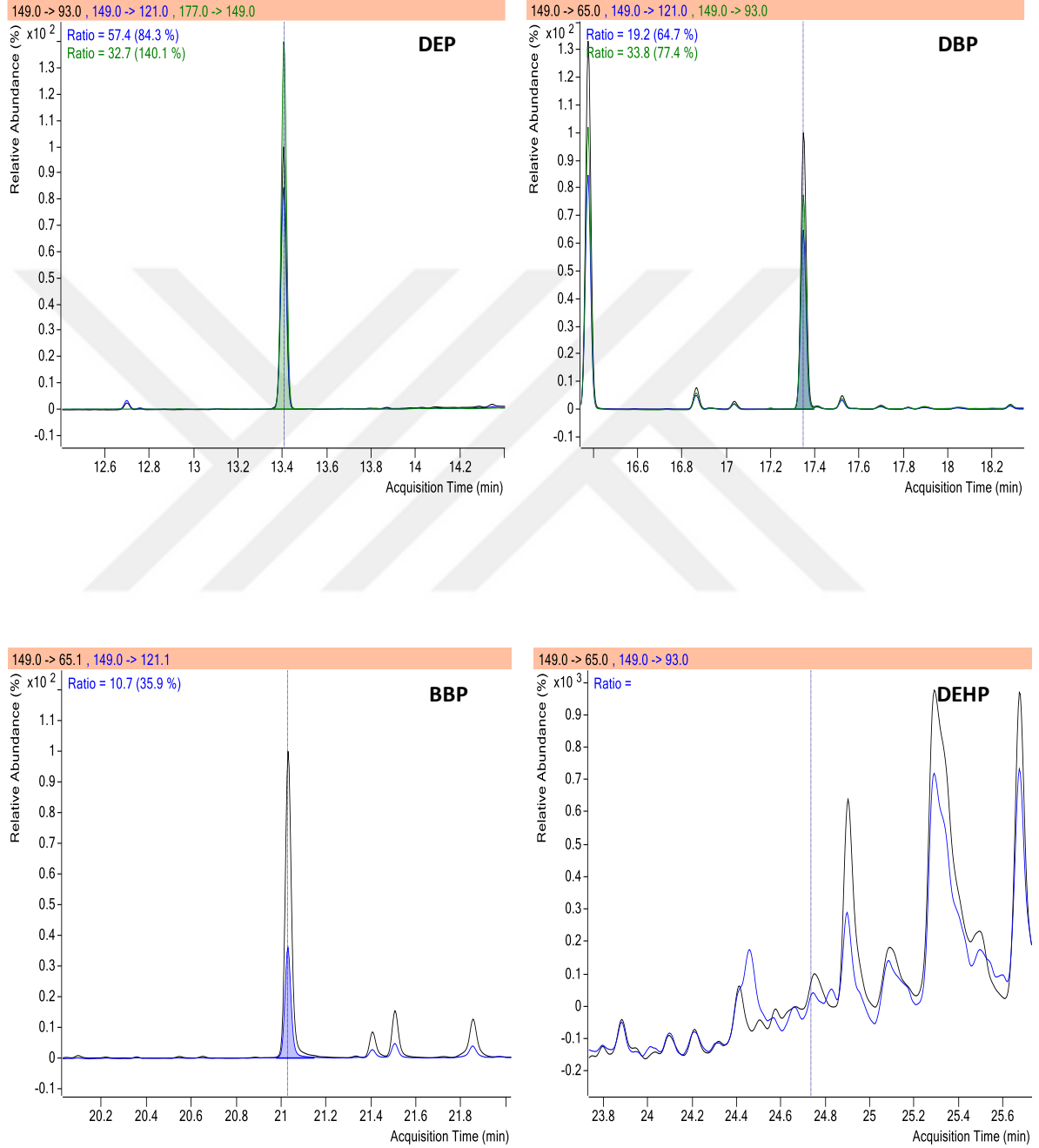
TZ₆ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.764}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. TZ₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

7. TZ₇ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

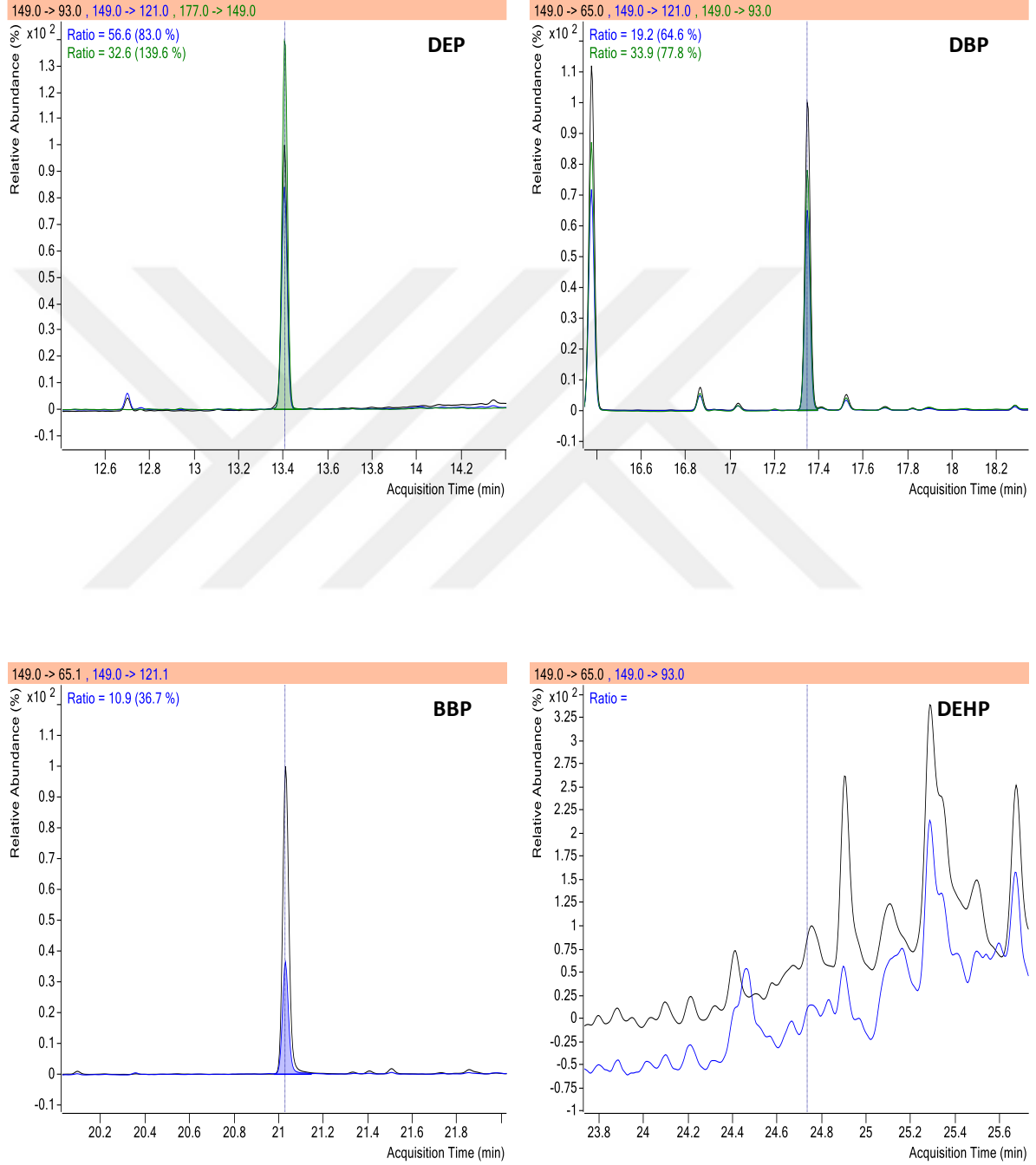
TZ₇ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.750}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 33'te verilmiştir.



Şekil 33. TZ₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

8. TZ₈ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

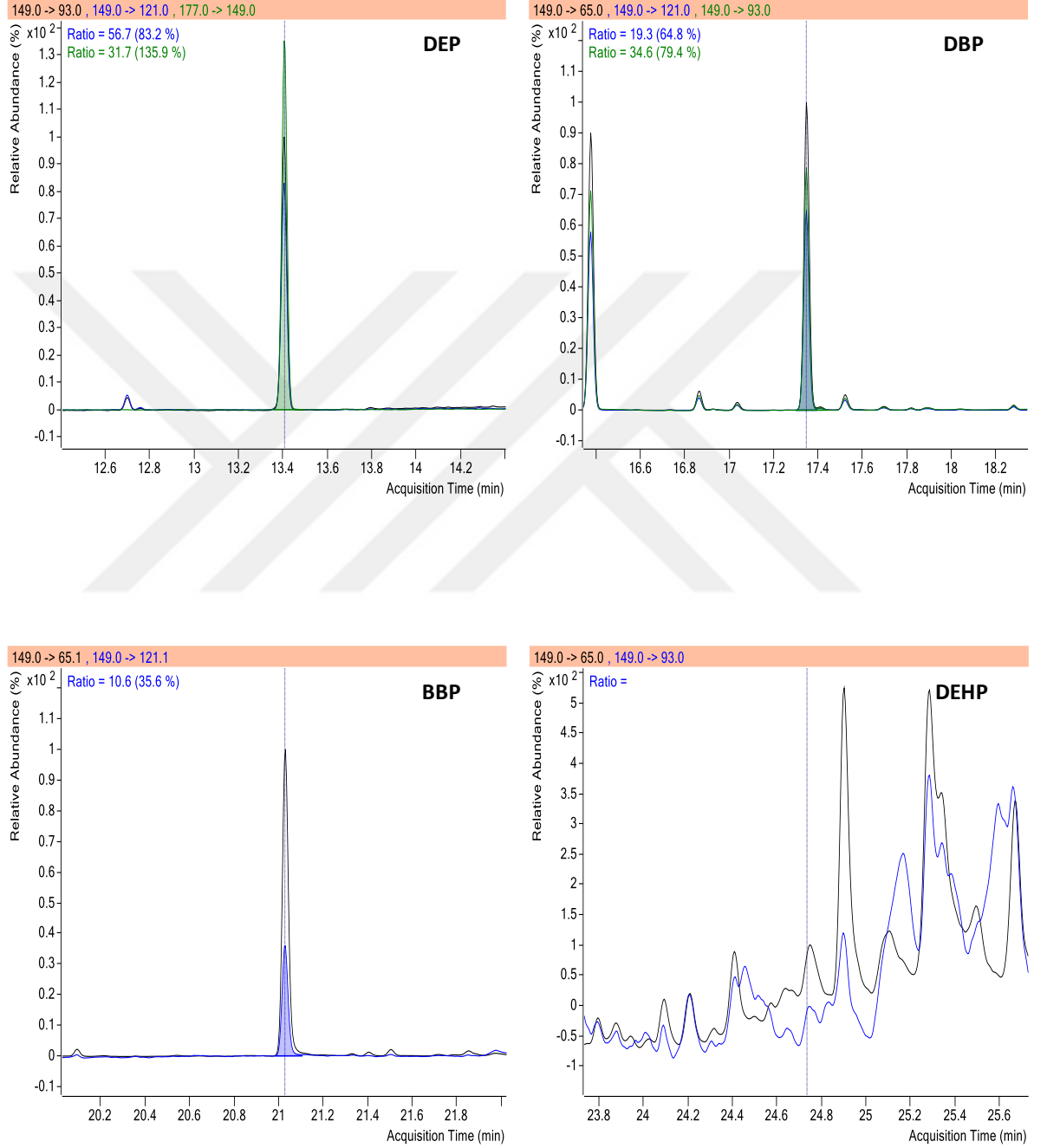
TZ₈ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.755}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 34'te verilmiştir.



Şekil 34. TZ₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

9. TZ₉ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

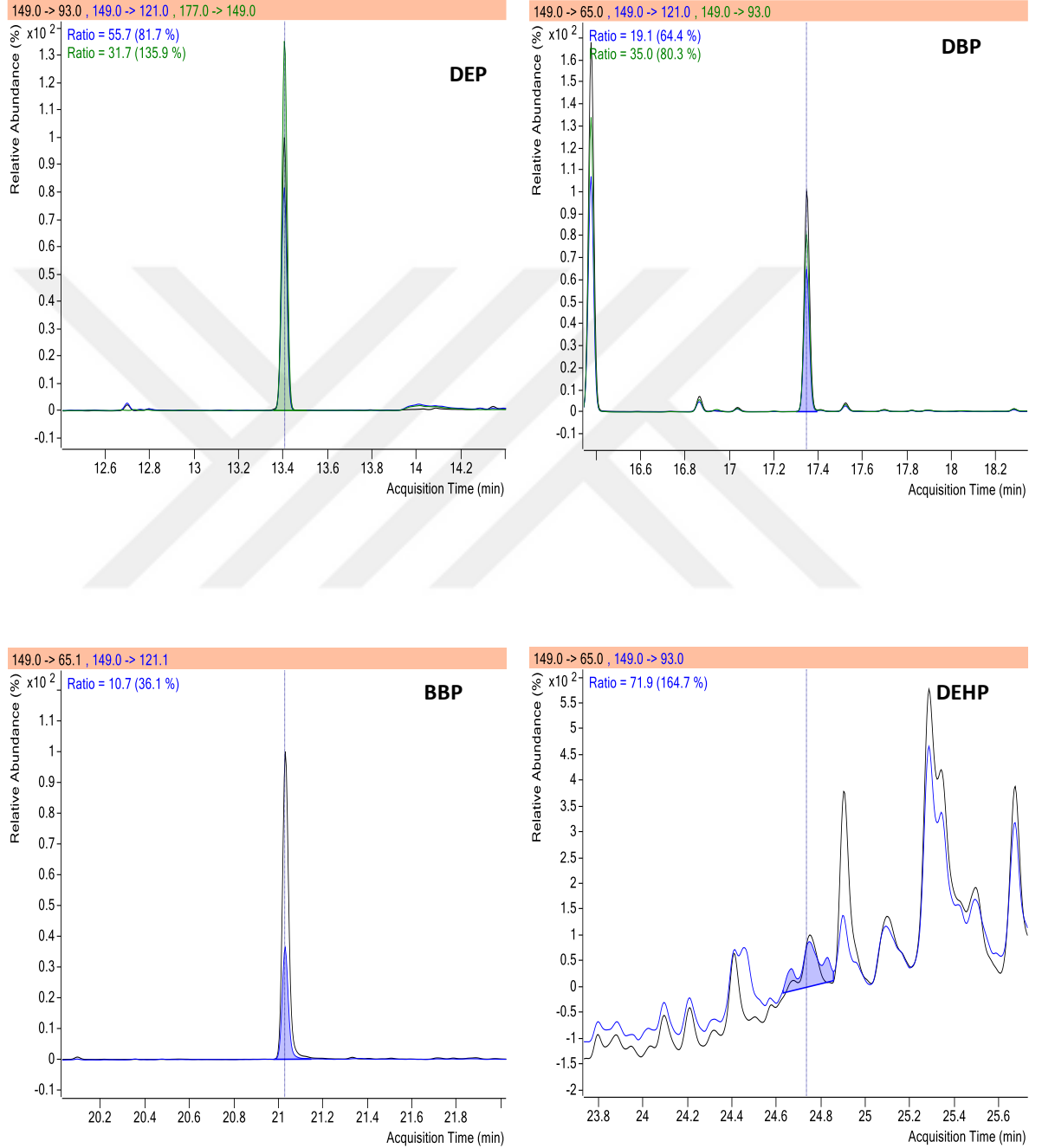
TZ₉ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.750}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 35'te verilmiştir.



Şekil 35. TZ₉ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

10. TZ₁₀ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

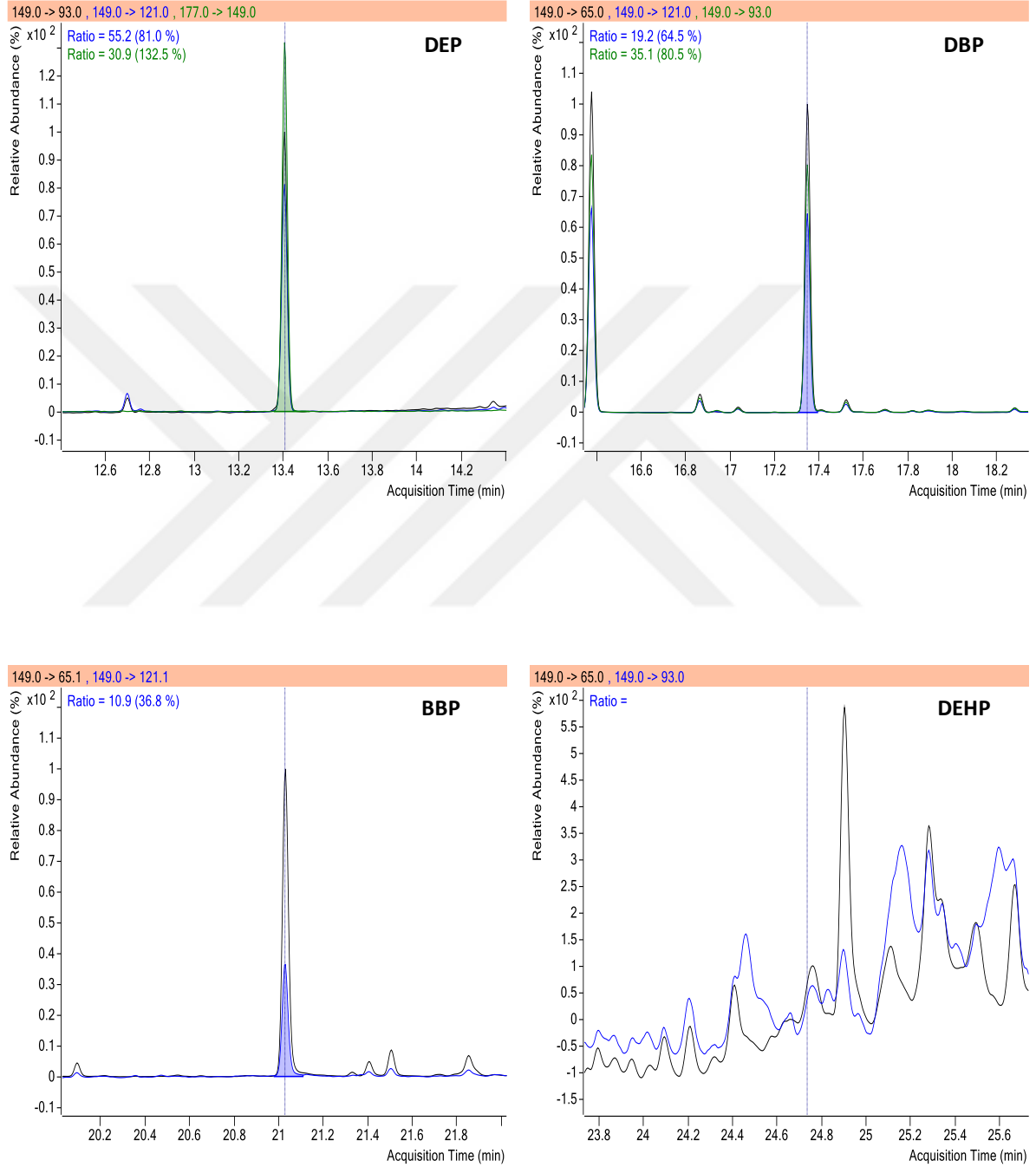
TZ₁₀ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.750 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 36’da verilmiştir.



Şekil 36. TZ₁₀ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

11. TZ₁₁ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

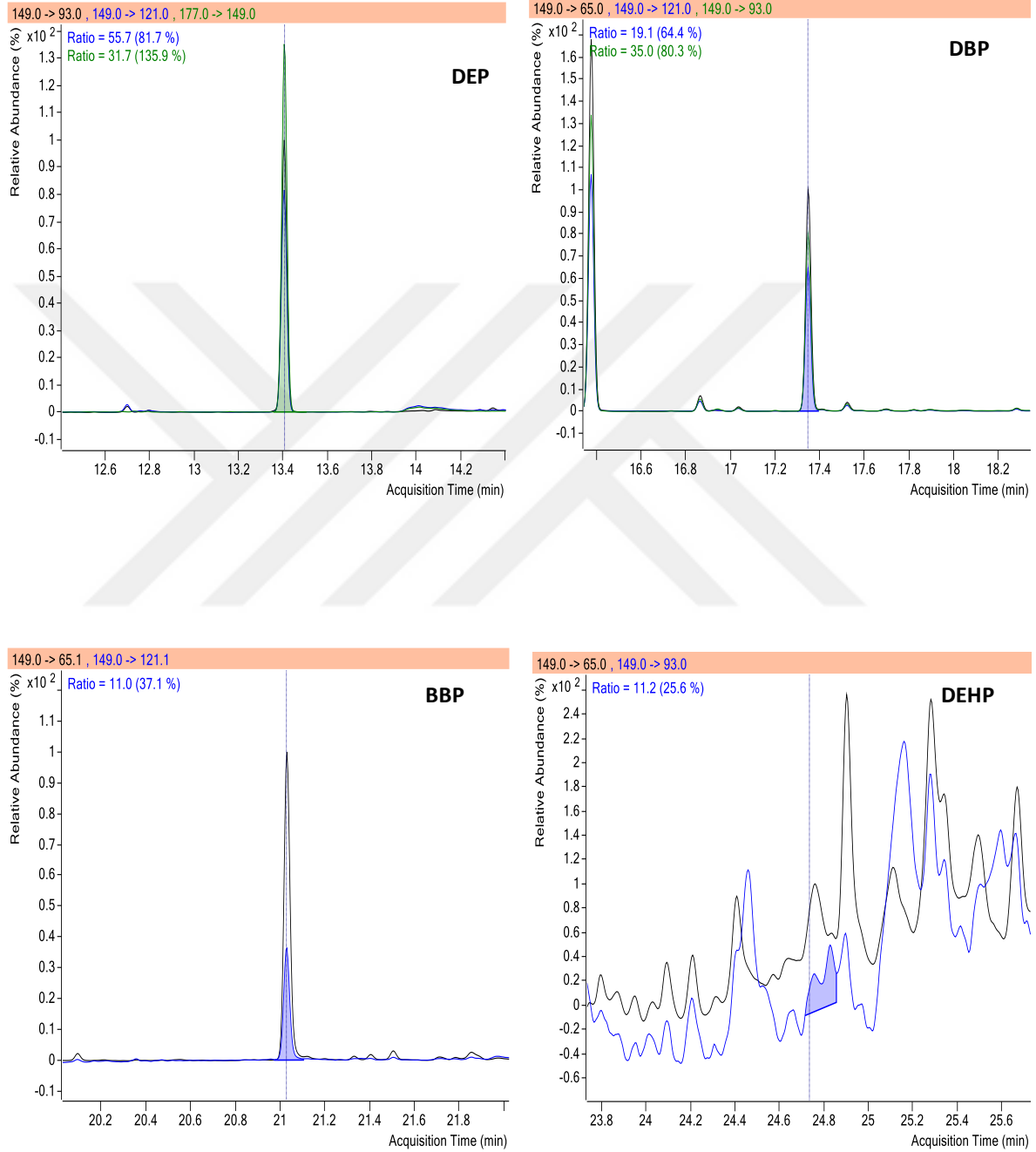
TZ₁₁ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.760}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 37’de verilmiştir.



Şekil 37. TZ₁₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

12. TZ₁₂ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

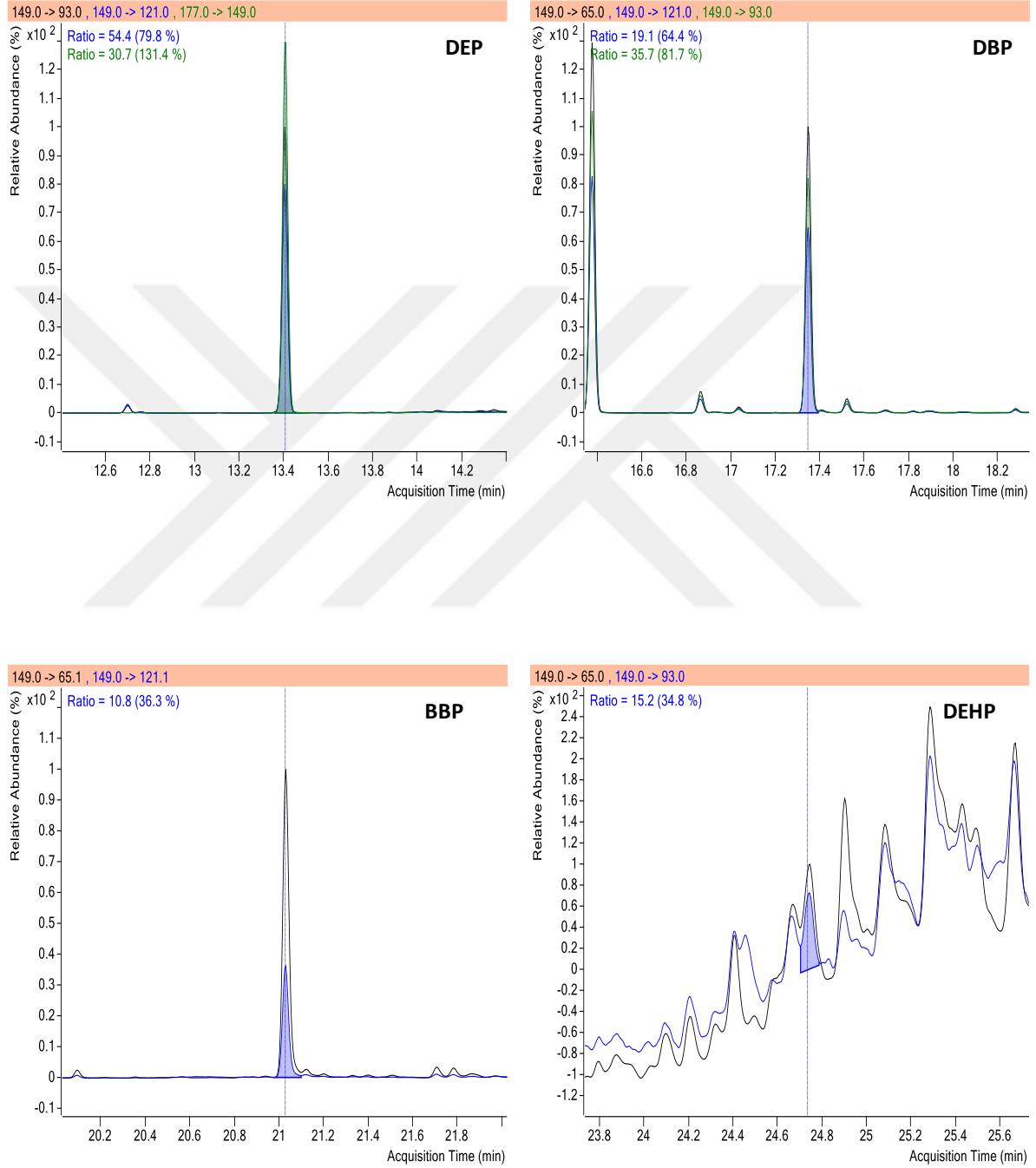
TZ₁₂ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.760 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38. TZ₁₂ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

13. TZ₁₃ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

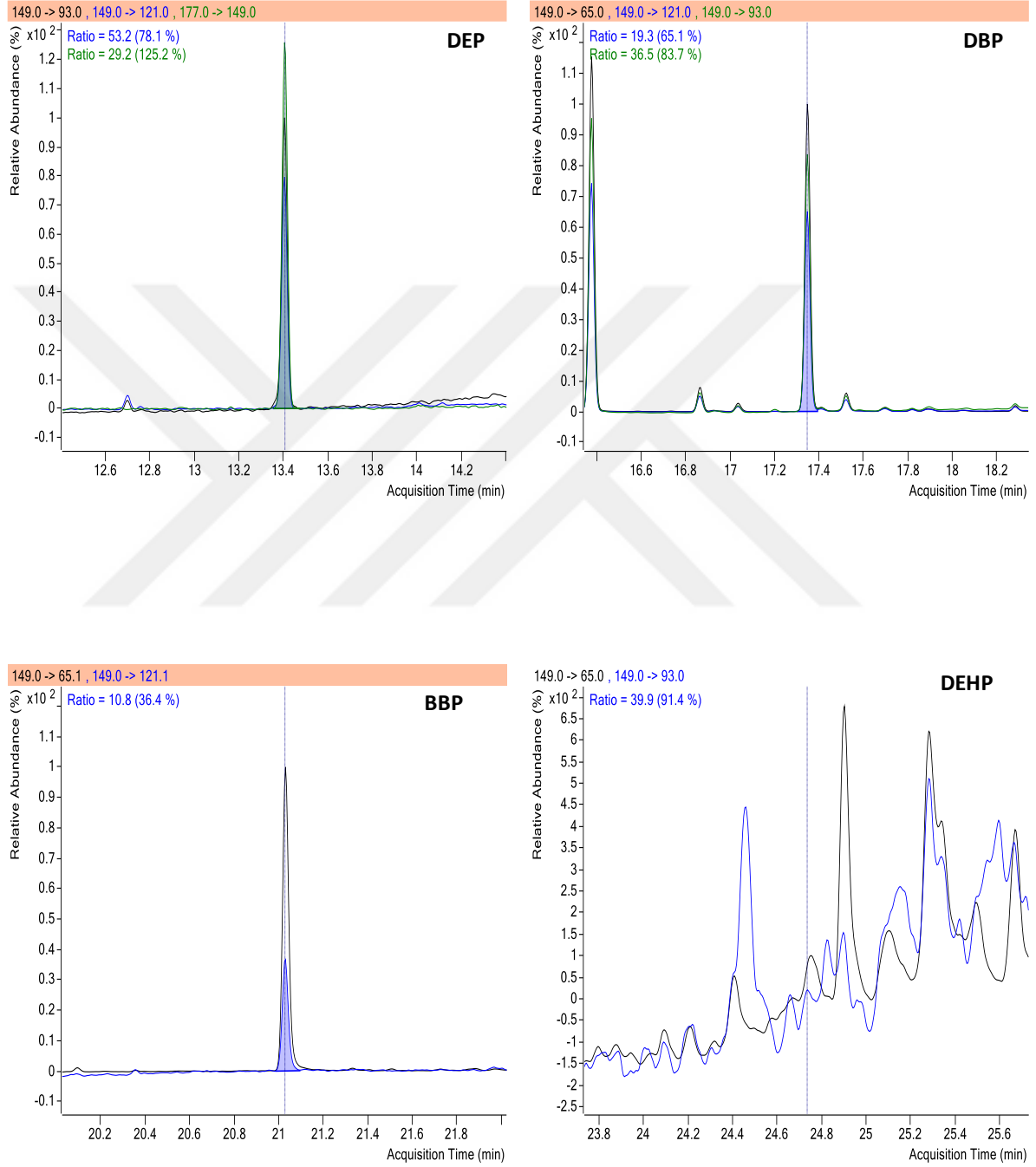
TZ₁₃ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.746 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 39. TZ₁₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

14. TZ₁₄ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

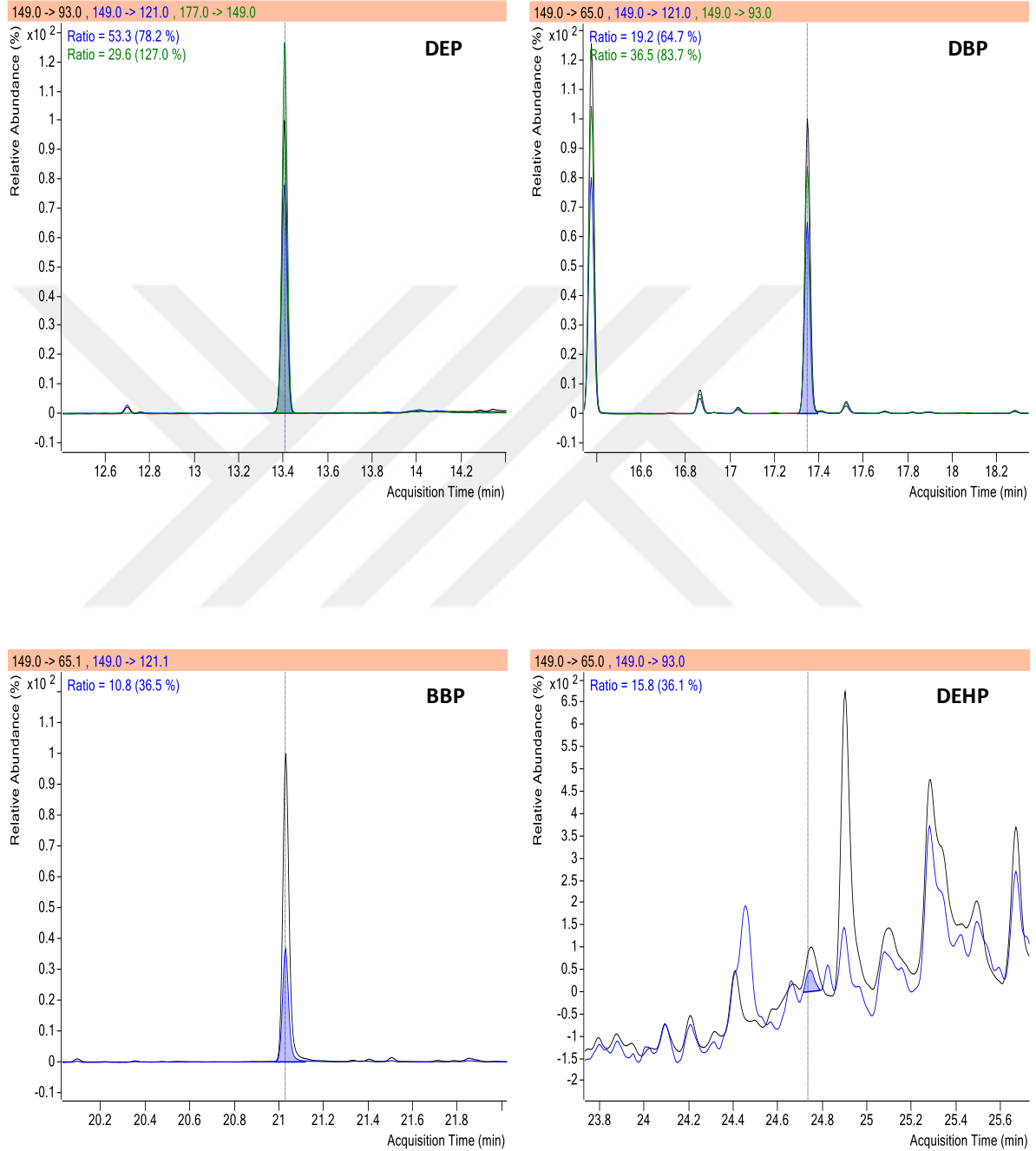
TZ₁₄ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.755 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 40'ta verilmiştir.



Şekil 40. TZ₁₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

15. TZ₁₅ istasyonuna ait Ftalat ester dağılımı

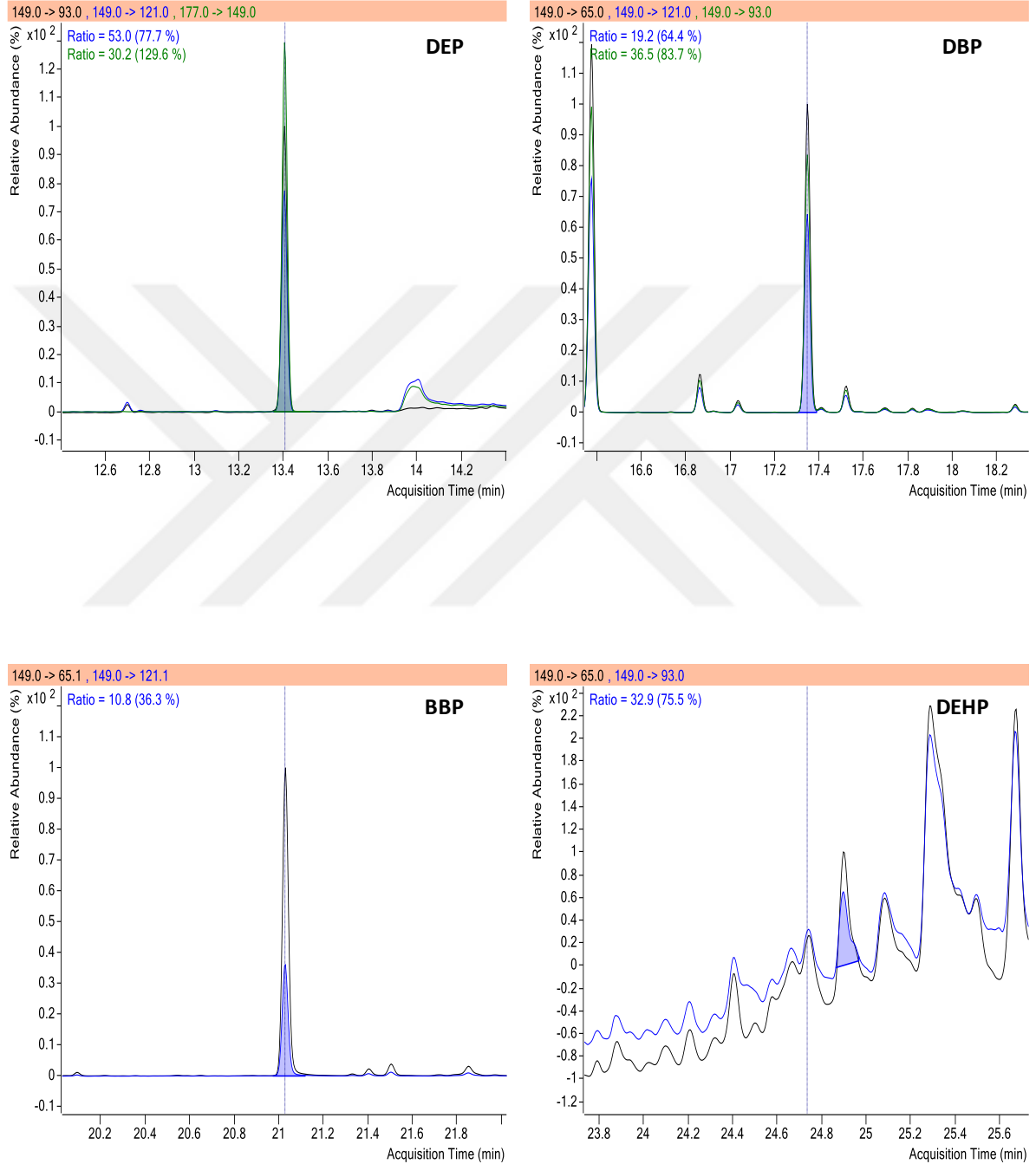
TZ₁₅ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.750 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 41’de verilmiştir.



Şekil 41. TZ₁₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

16. TZ₁₆ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

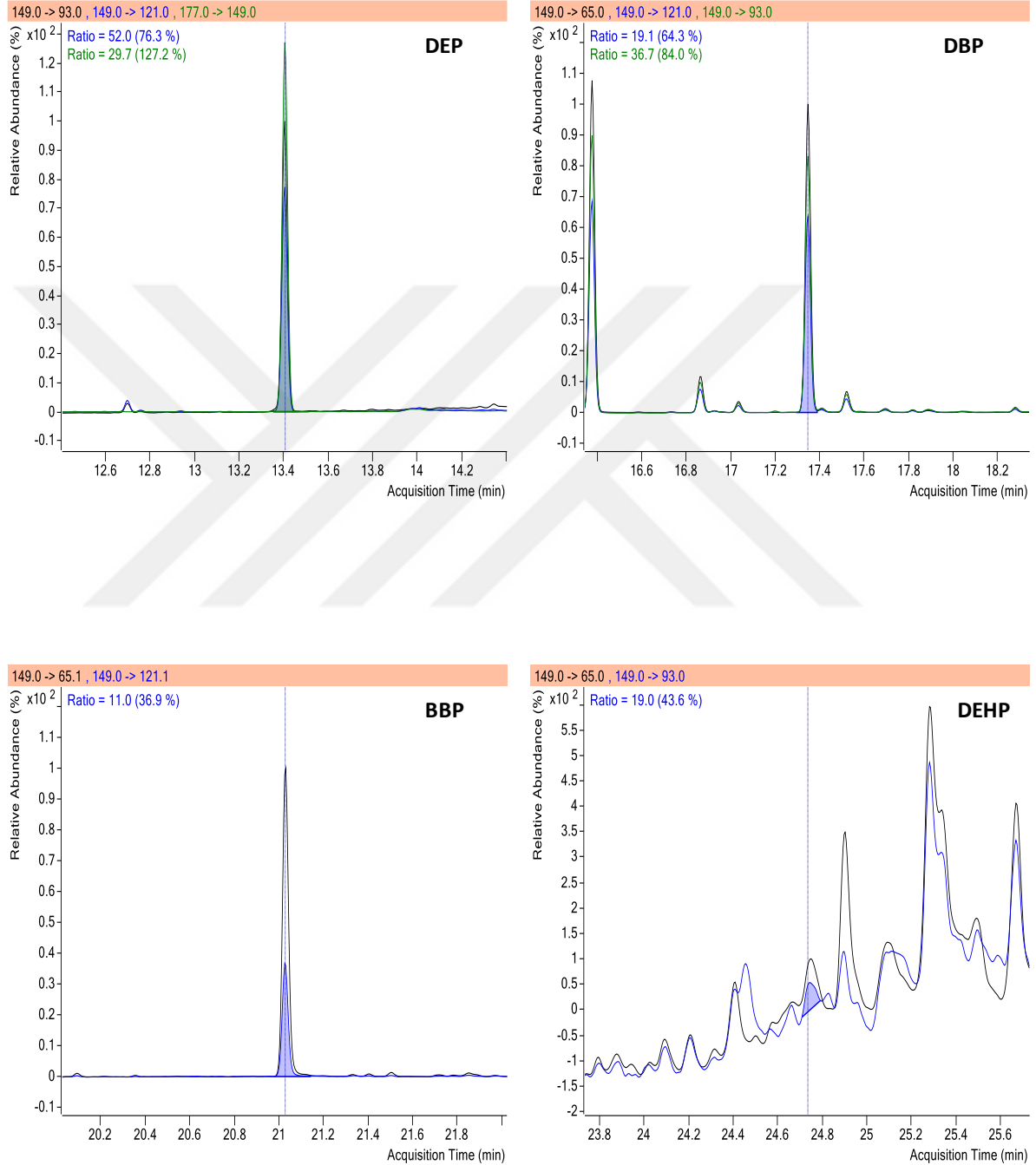
TZ₁₆ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.898 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 42’de verilmiştir.



Şekil 42. TZ₁₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

17. TZ₁₇ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

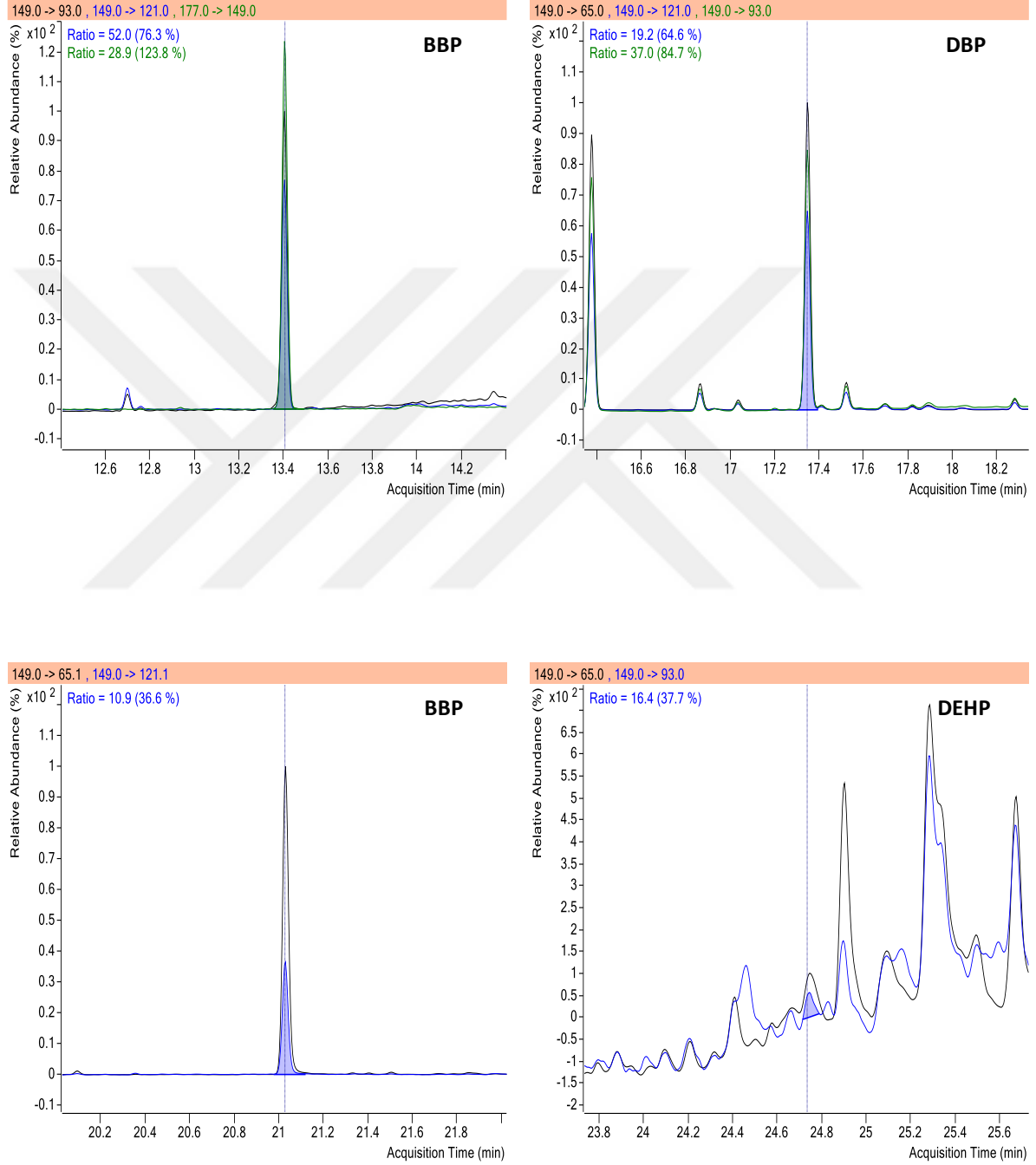
TZ₁₇ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.) DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.750 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 43'te verilmiştir.



Şekil 43. TZ₁₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

18. TZ₁₈ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

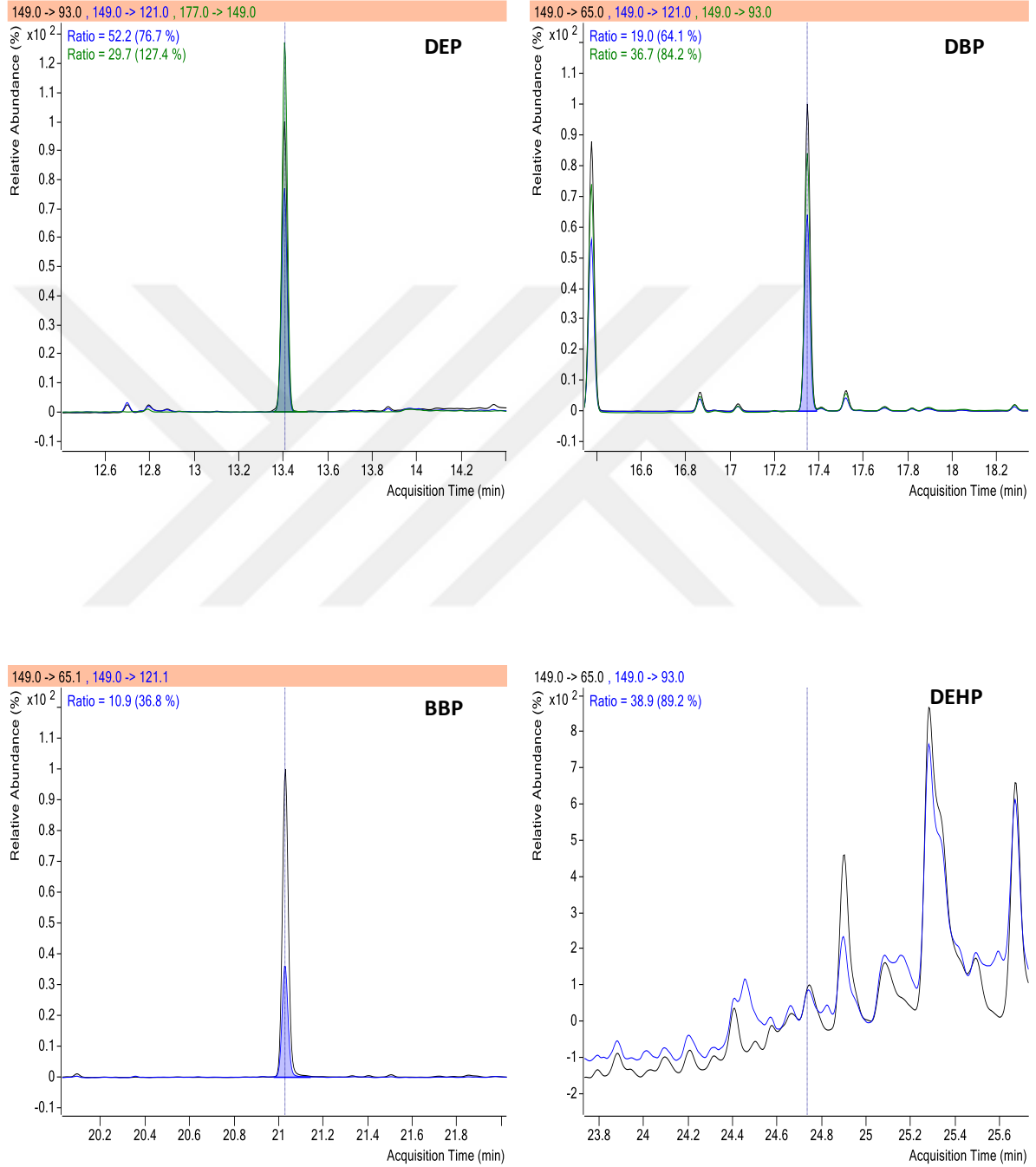
TZ₁₈ istasyonunda; DEP (t_R .13.407 dk.), DBP (t_R .17.348 dk.), BBP (t_R .21.031 dk.) ve DEHP (t_R .24.746 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 44'te verilmiştir.



Şekil 44. TZ₁₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

19. TZ₁₉ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

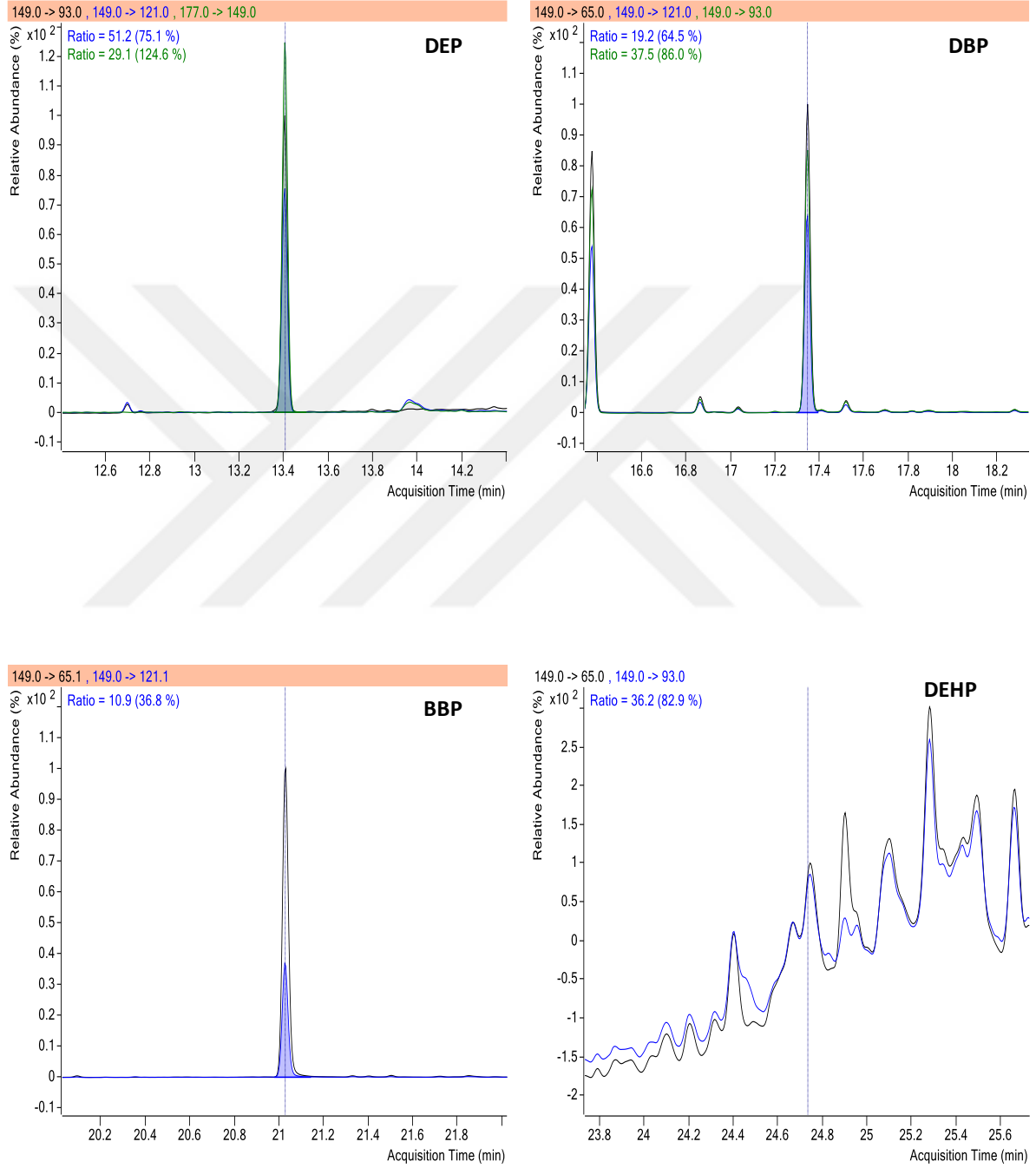
TZ₁₉ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.746 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 45'te verilmiştir.



Şekil 45. TZ₁₉ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

20. TZ₂₀ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

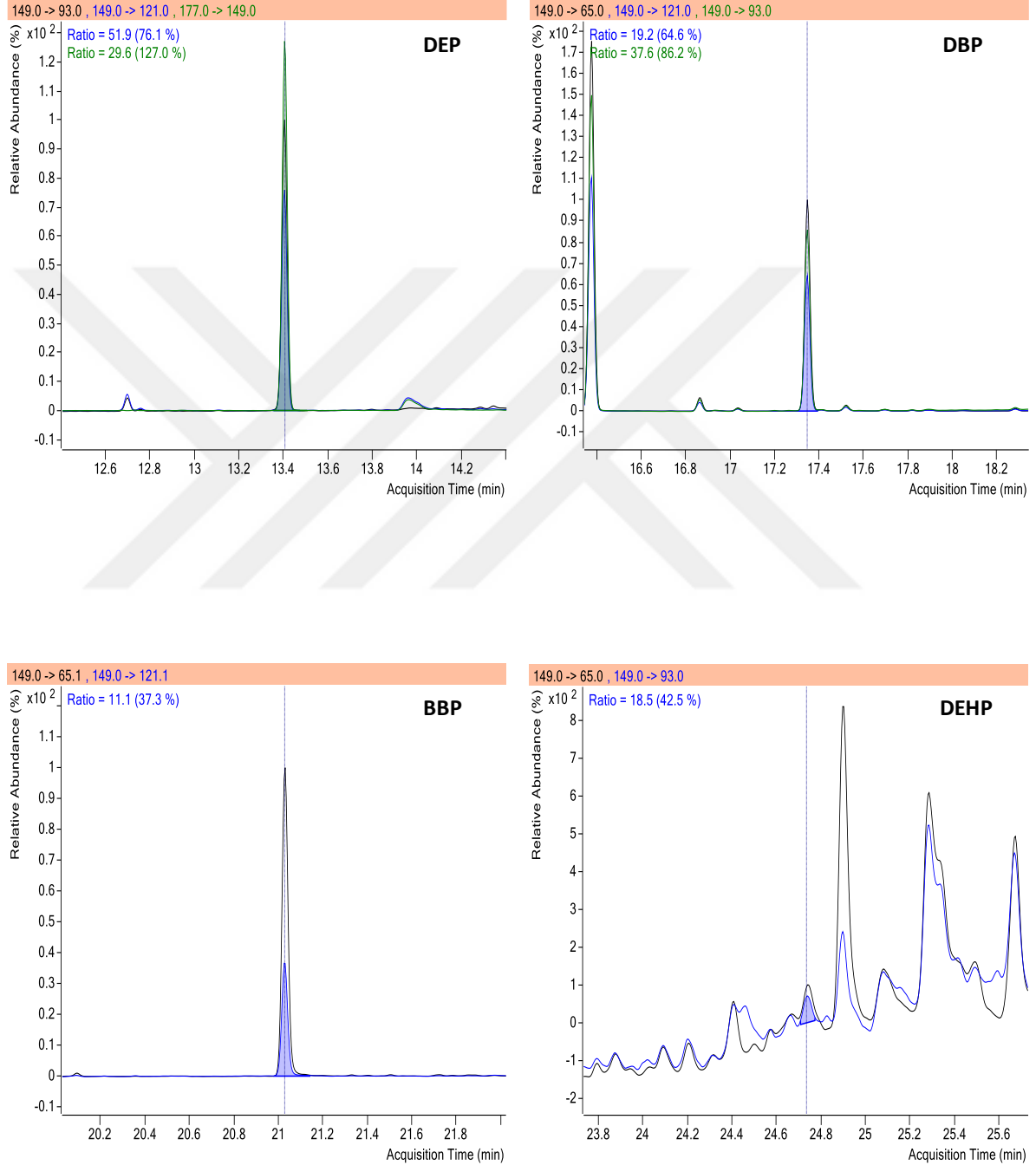
TZ₂₀ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.746 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 46’da verilmiştir.



Şekil 46. TZ₂₀ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

21. TZ₂₁ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

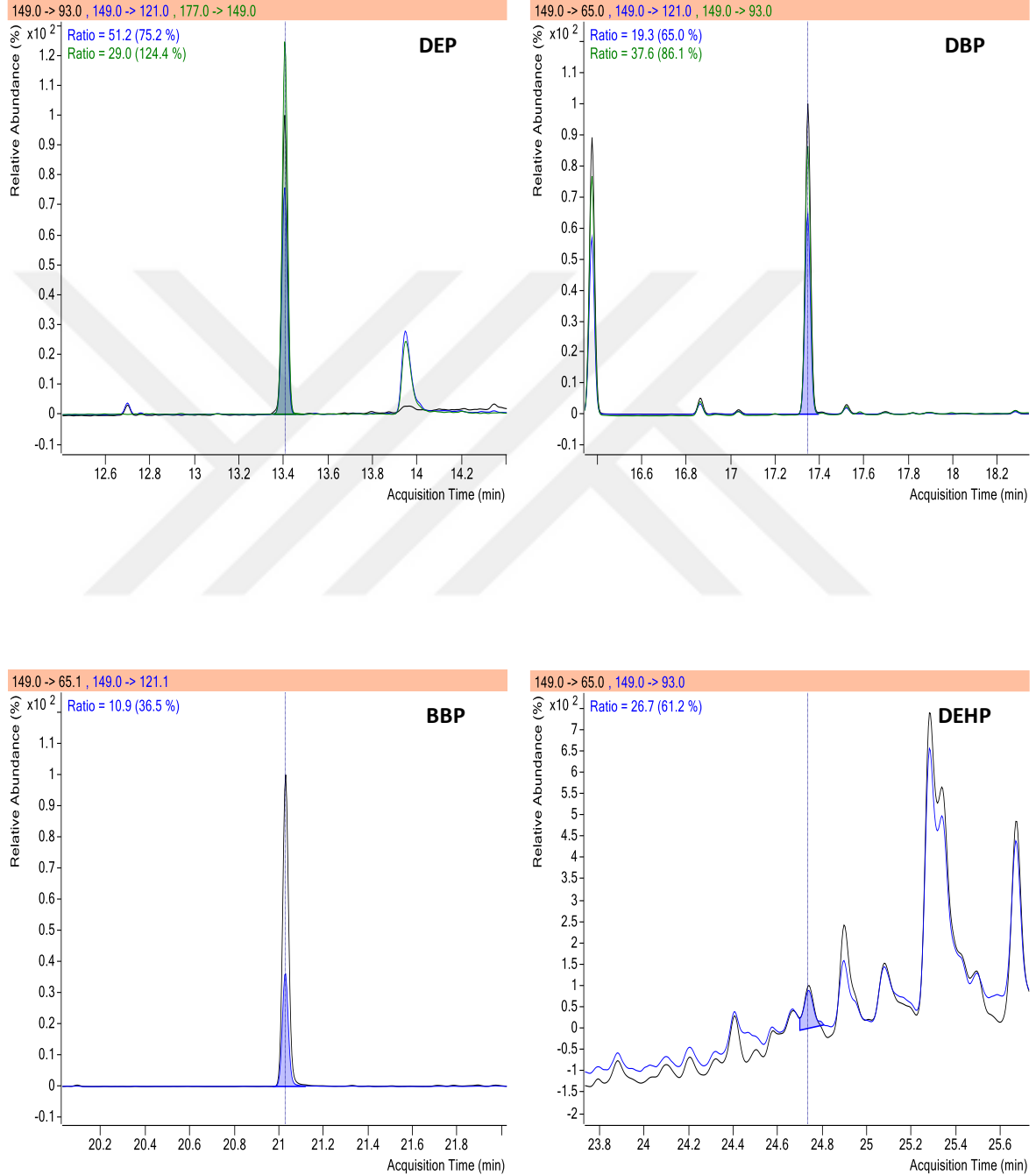
TZ₂₁ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.741 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 47’de verilmiştir.



Şekil 47. TZ₂₁ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

22. TZ₂₂ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

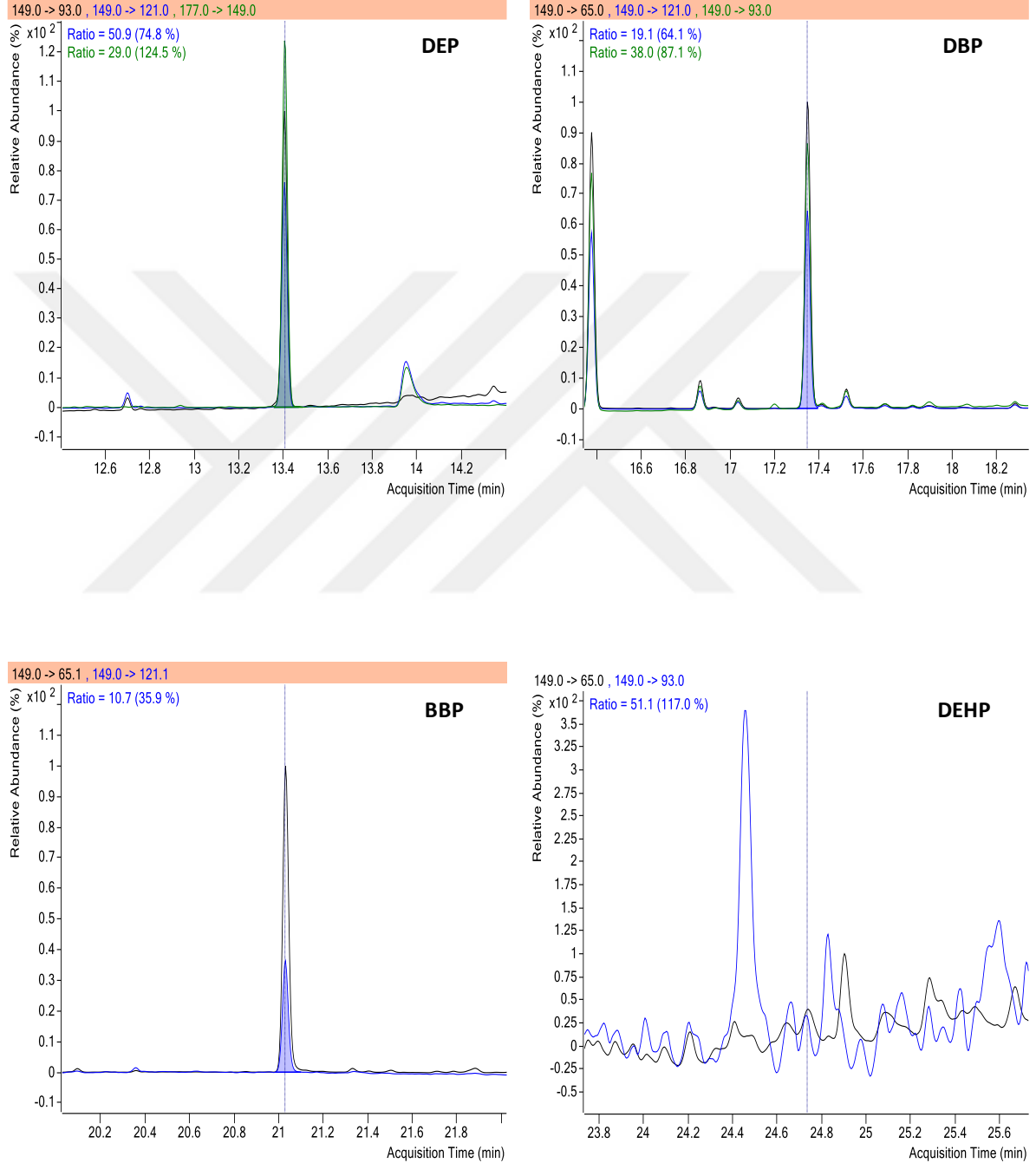
TZ₂₂ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.741 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 48’de verilmiştir.



Şekil 48. TZ₂₂ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

23. TZ₂₃ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

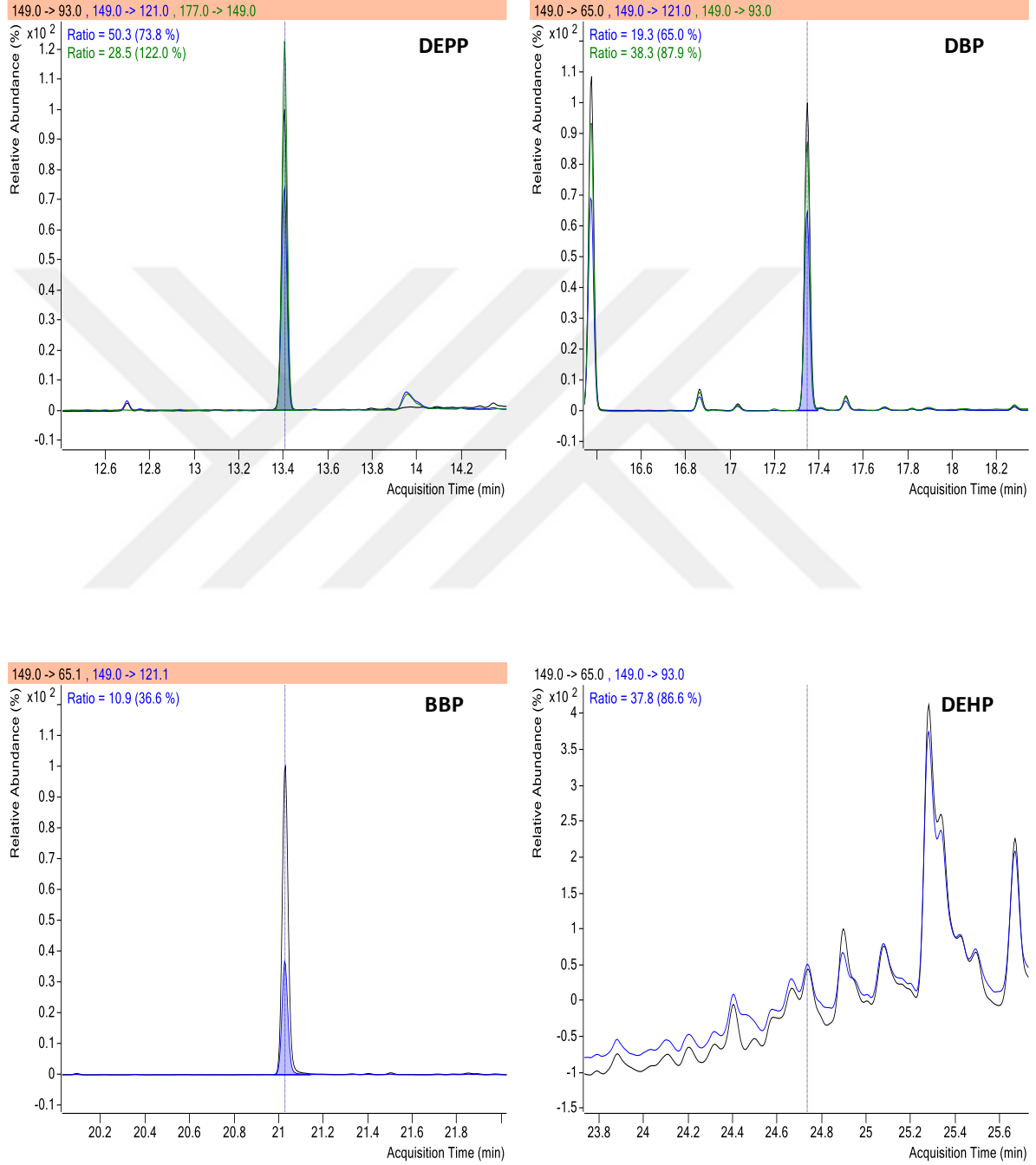
TZ₂₃ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.903 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 49’da verilmiştir.



Şekil 49. TZ₂₃ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

24. TZ₂₄ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

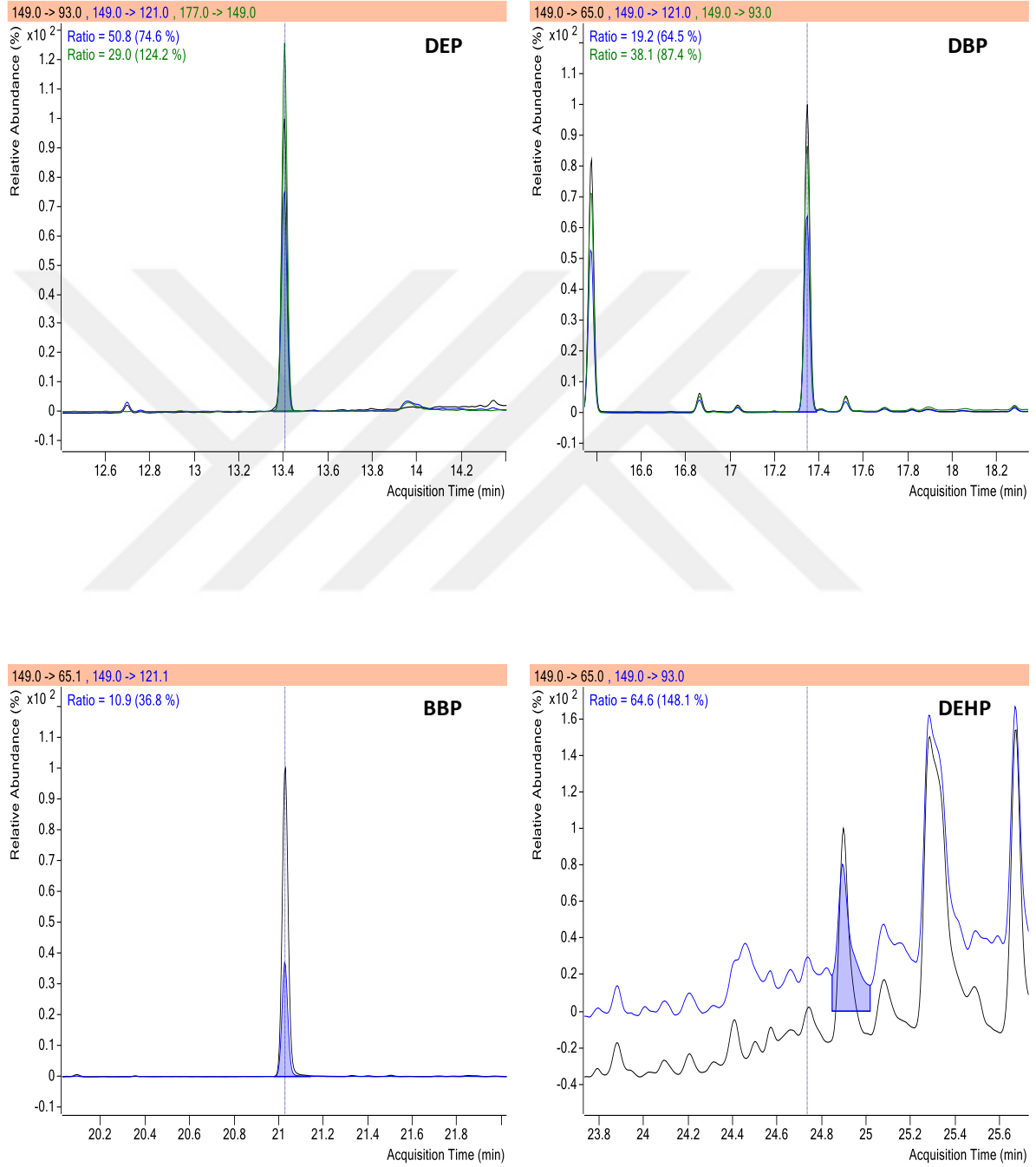
TZ₂₄ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.898 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 50’de verilmiştir.



Şekil 50. TZ₂₄ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

25. TZ₂₅ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

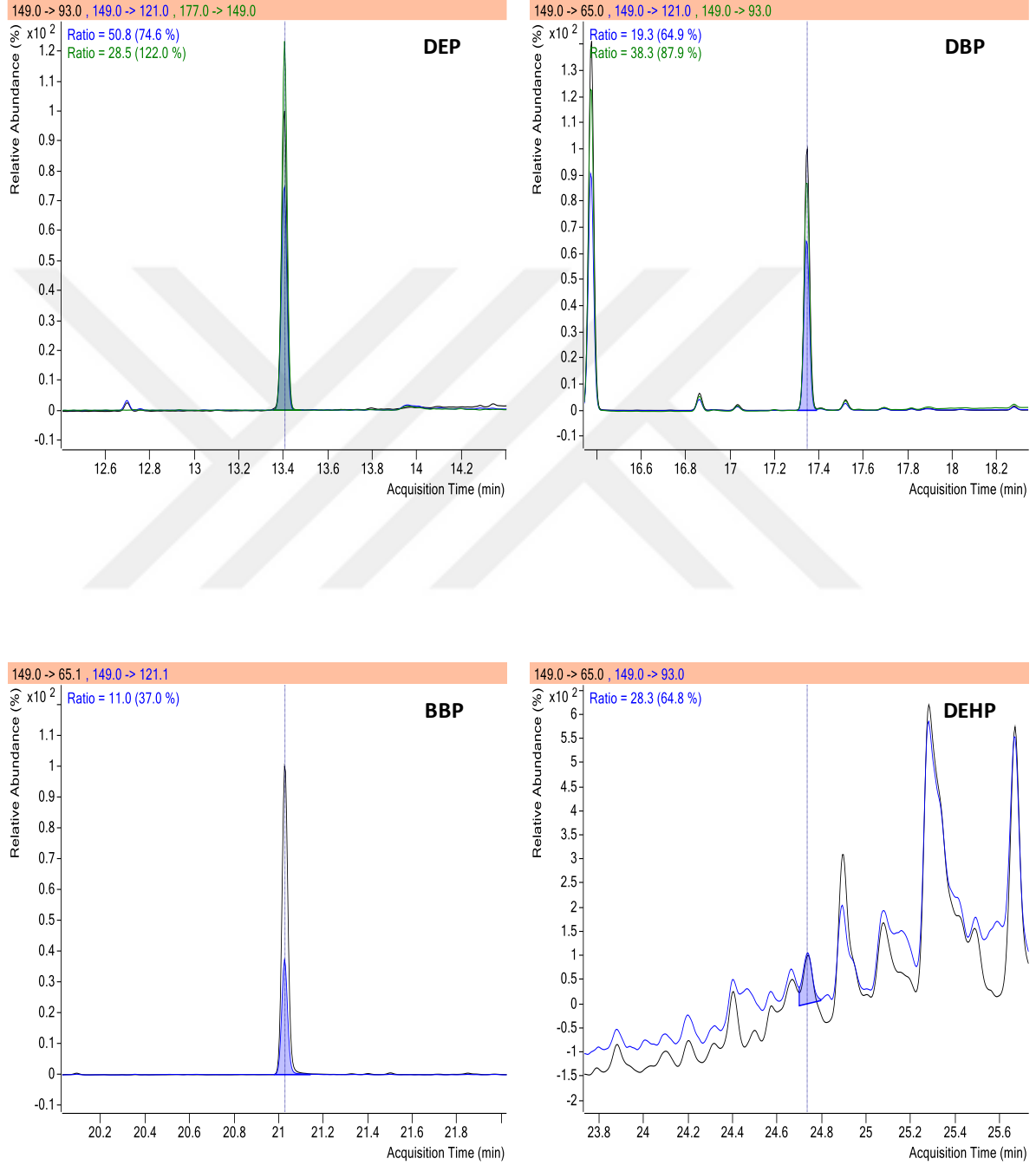
TZ₂₅ istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.898}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51. TZ₂₅ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

26. TZ₂₆ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

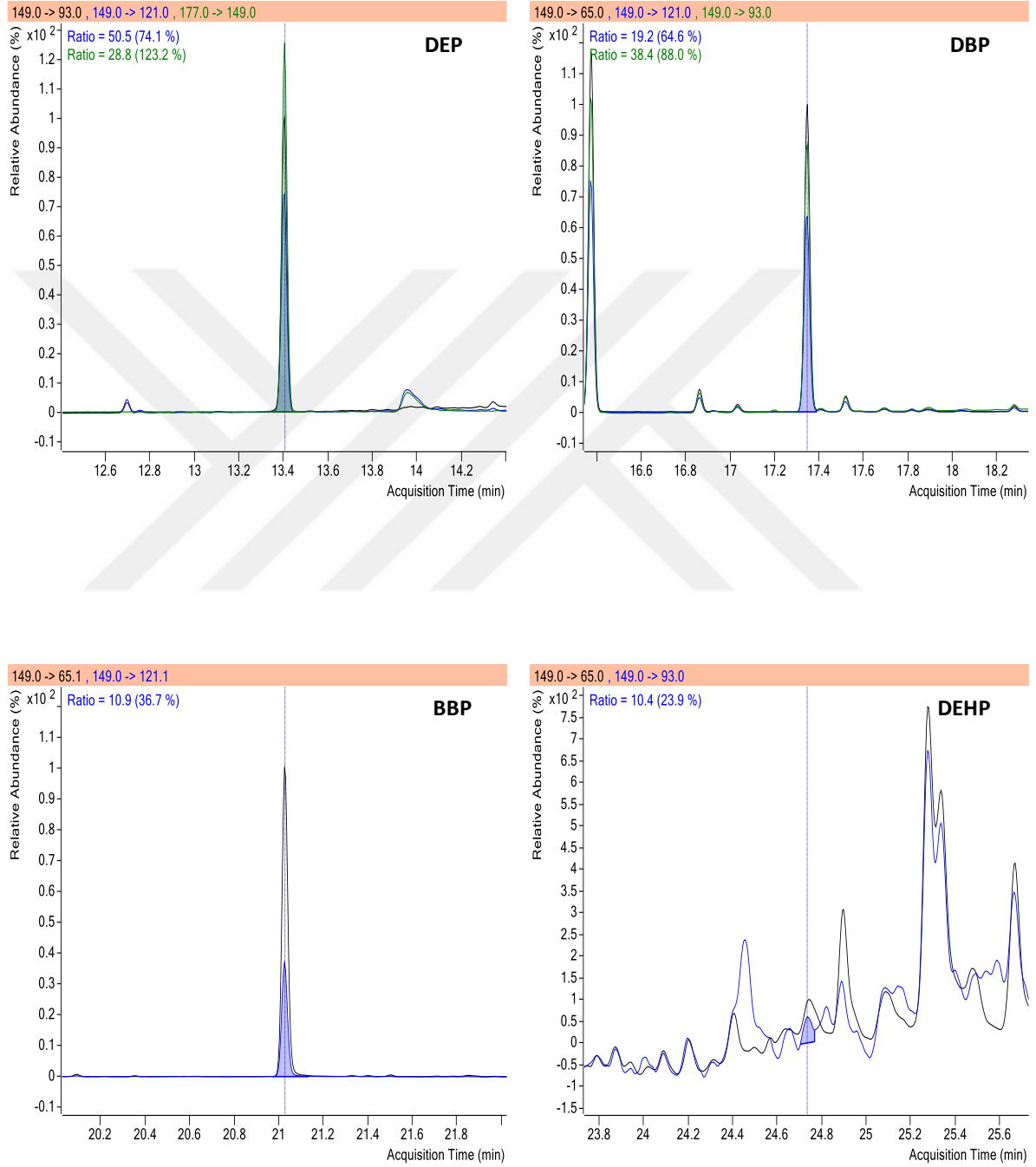
TZ₂₆ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.026 dk.) ve DEHP (t_R.24.741 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 52’de verilmiştir.



Şekil 52. TZ₂₆ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

27. TZ₂₇ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

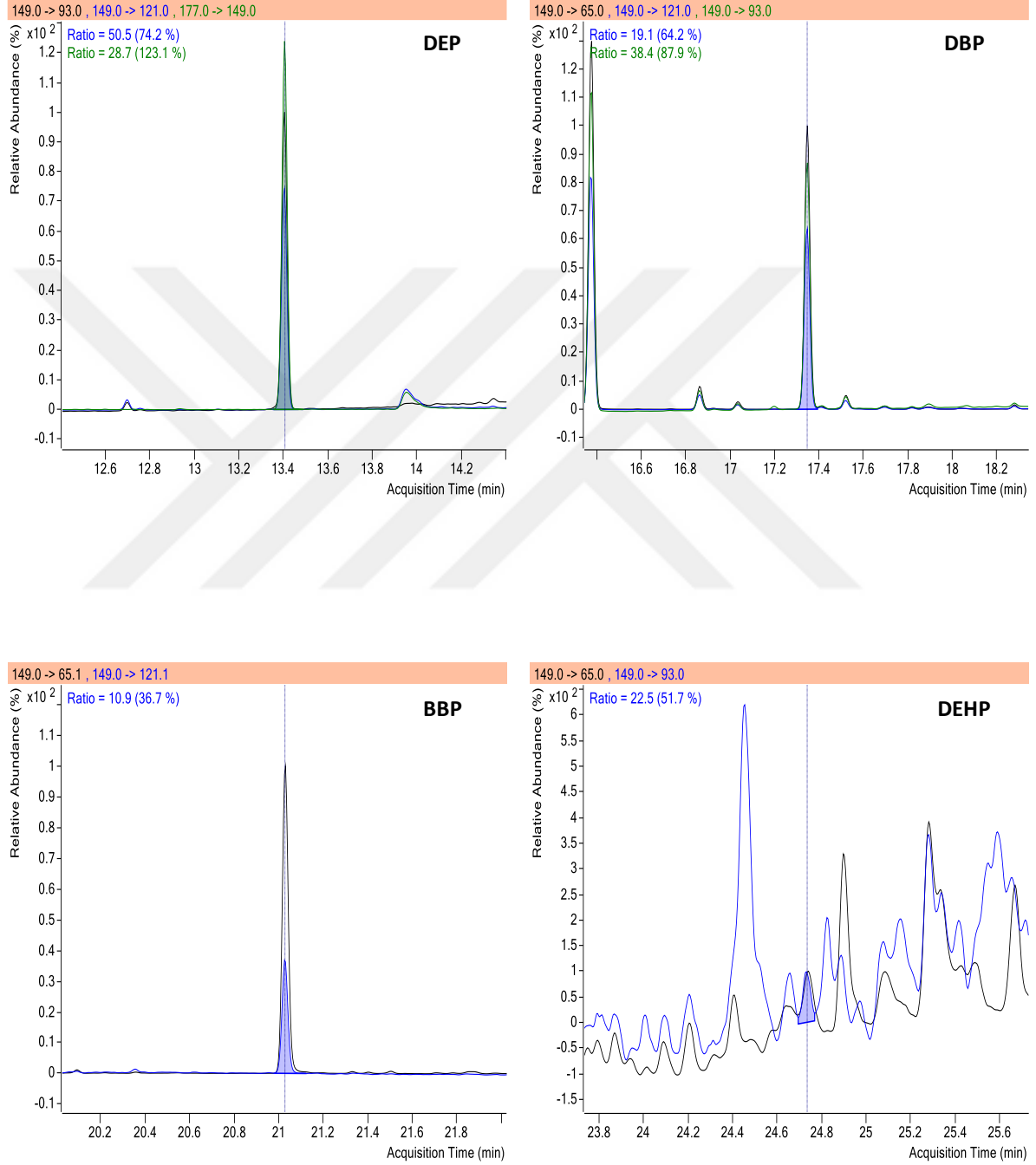
TZ₂₇ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.026 dk.) ve DEHP (t_R.24.746 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 53'te verilmiştir.



Şekil 53. TZ₂₇ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

28. TZ₂₈ istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

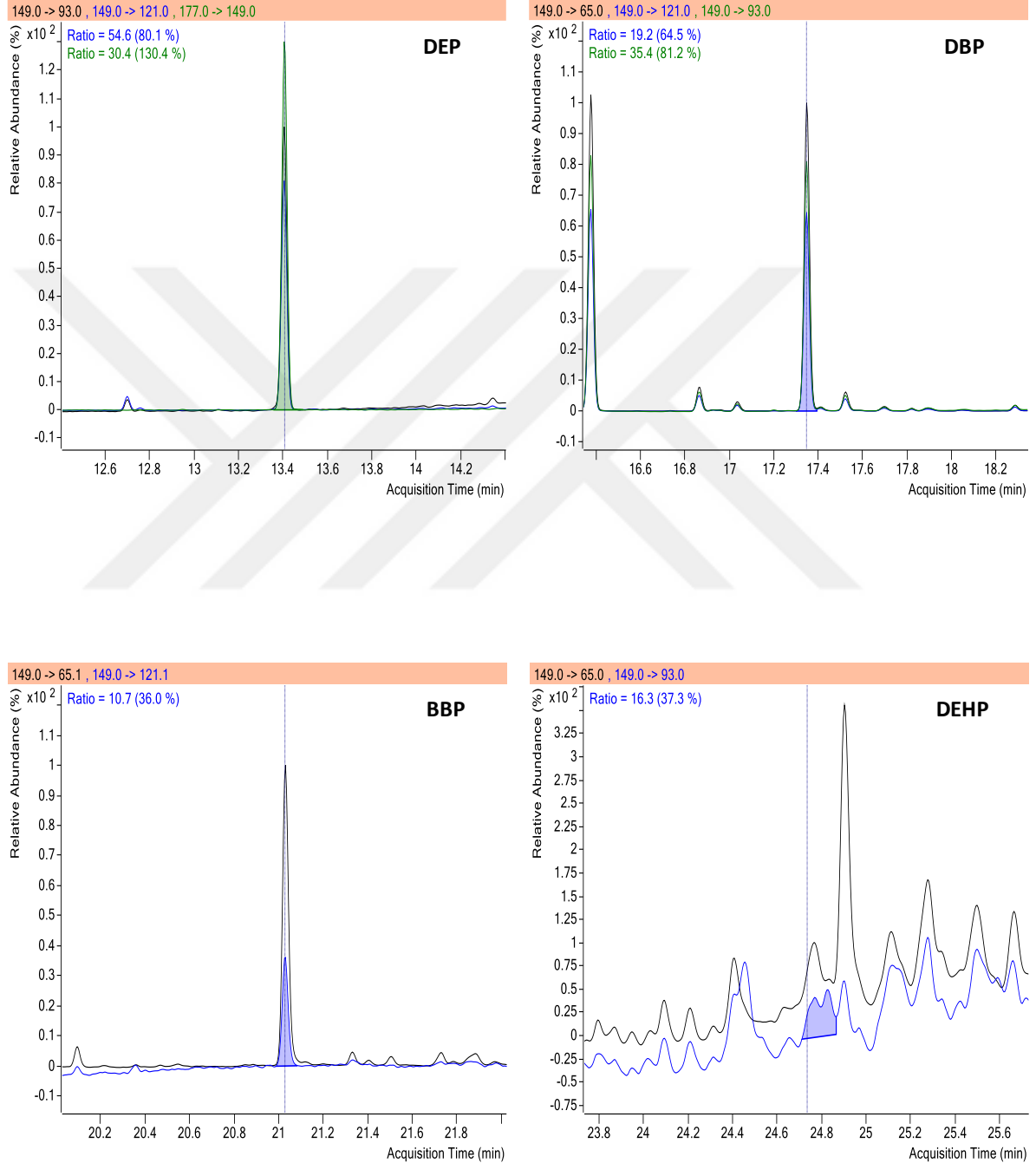
TZ₂₈ istasyonunda; DEP (t_R.13.407 dk.), DBP (t_R.17.348 dk.), BBP (t_R.21.031 dk.) ve DEHP (t_R.24.741 dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 54'te verilmiştir.



Şekil 54. TZ₂₈ istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

29. TZ_{Ref} istasyonuna ait ftalat ester dağılımı

TZ_{Ref} istasyonunda; DEP ($t_{R.13.407}$ dk.), DBP ($t_{R.17.348}$ dk.), BBP ($t_{R.21.031}$ dk.) ve DEHP ($t_{R.24.769}$ dk.) tespit edilmiştir. GC/MS-MS kromatogram görüntüleri Şekil 55'te verilmiştir.



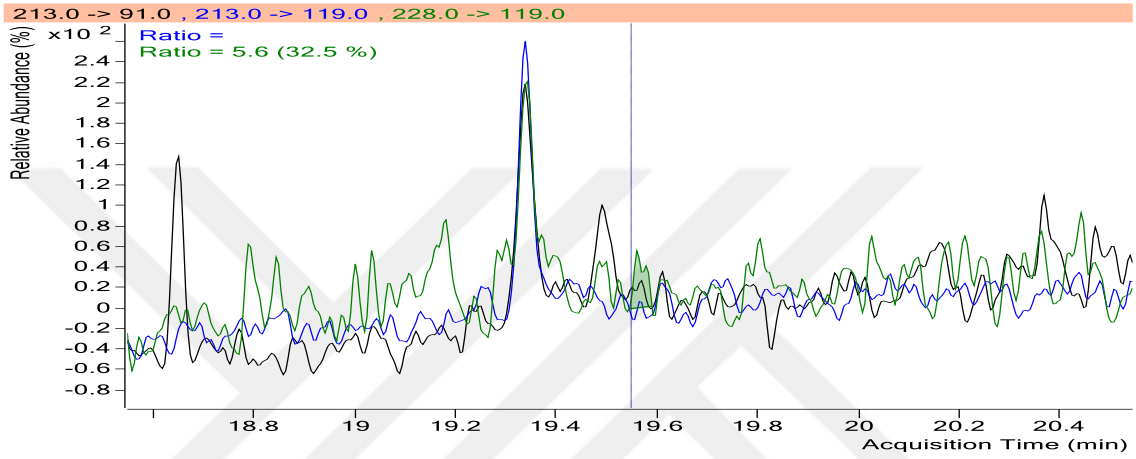
Şekil 55. TZ_{Ref} istasyonunda tespit edilen ftalat ester (DEP, DBP, BBP ve DEHP) dağılımı

3.2.2. Bisfenol-A

Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerinde BF-A'nın GC/MS-MS cihazından alınan total iyon kromatogramları (TIC) Şekil 56-84'de verilmiştir.

1. TZ₁ istasyonu

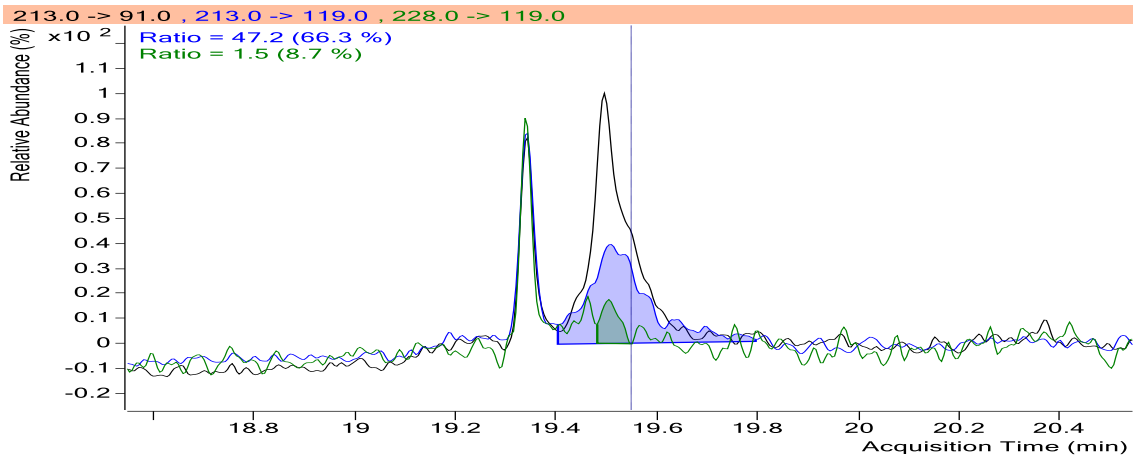
TZ₁ istasyonunda; t_R.19.491 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 56).



Şekil 56. TZ₁ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

2. TZ₂ istasyonu

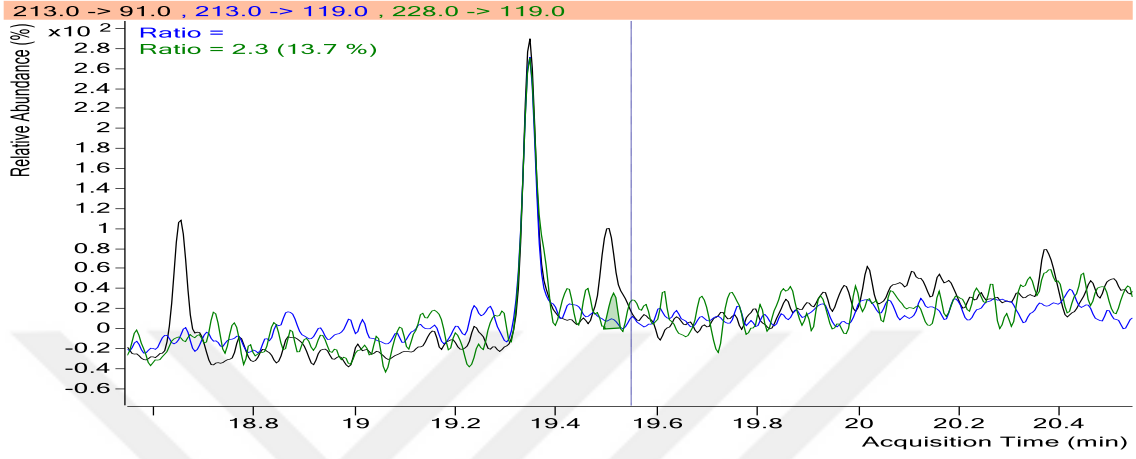
TZ₂ istasyonunda; t_R.19.496 dk tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 57).



Şekil 57. TZ₂ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

3. TZ₃ istasyonu

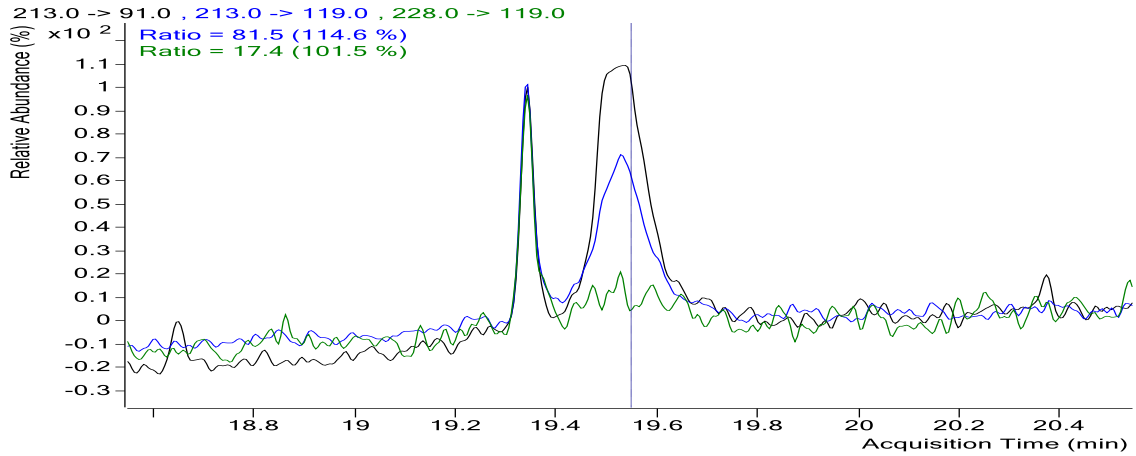
TZ₃ istasyonunda; t_R.19.505 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 58).



Şekil 58. TZ₃ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

4. TZ₄ istasyonu

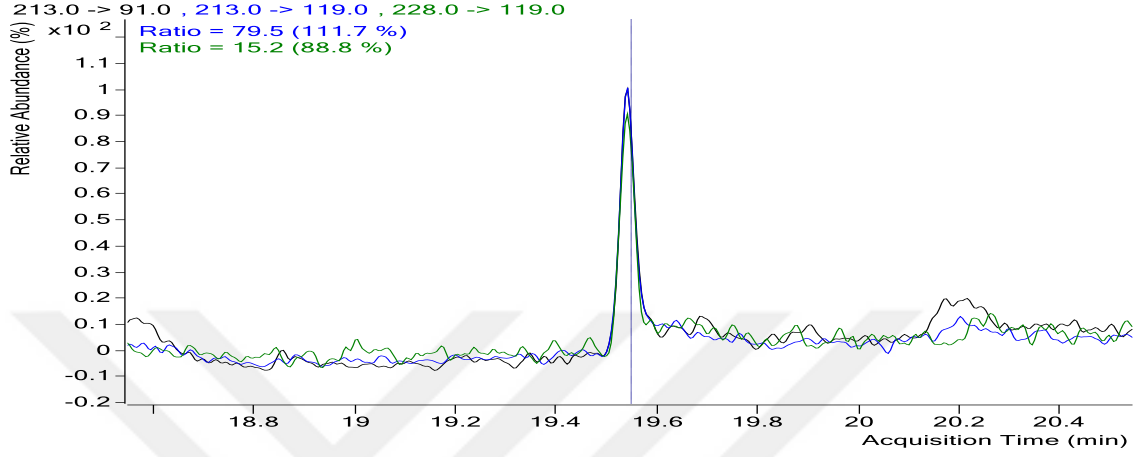
TZ₀₄ istasyonunda; t_R.19.343 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 59).



Şekil 59. TZ₄ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

5. TZ₅ istasyonu

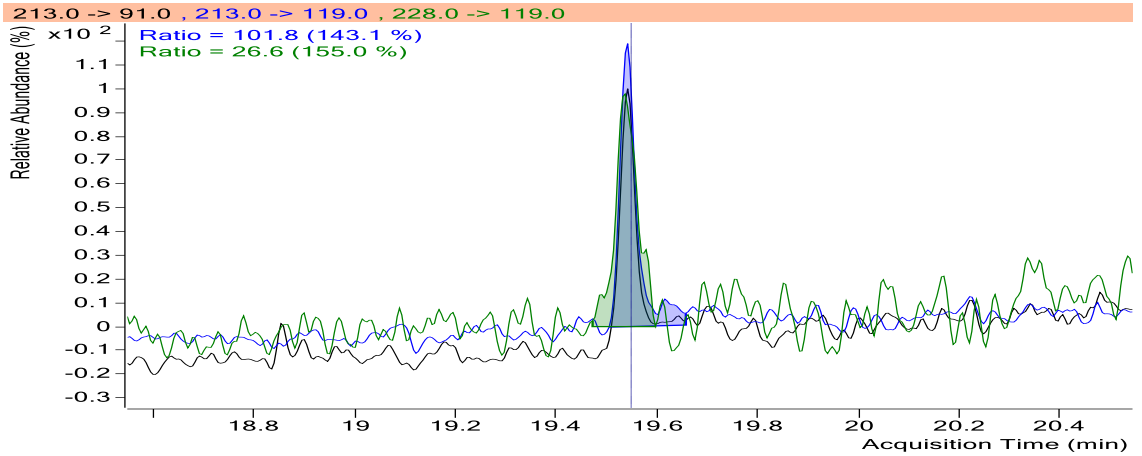
TZ₅ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 60).



Şekil 60. TZ₅ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

6. TZ₆ istasyonu

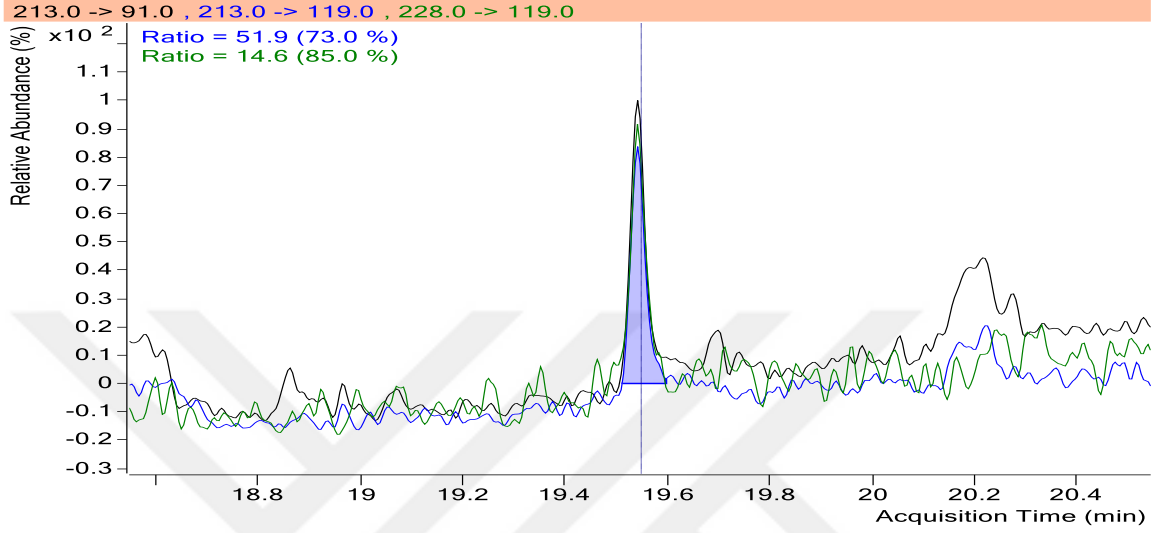
TZ₆ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 61).



Şekil 61. TZ₆ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

7. TZ₇ istasyonu

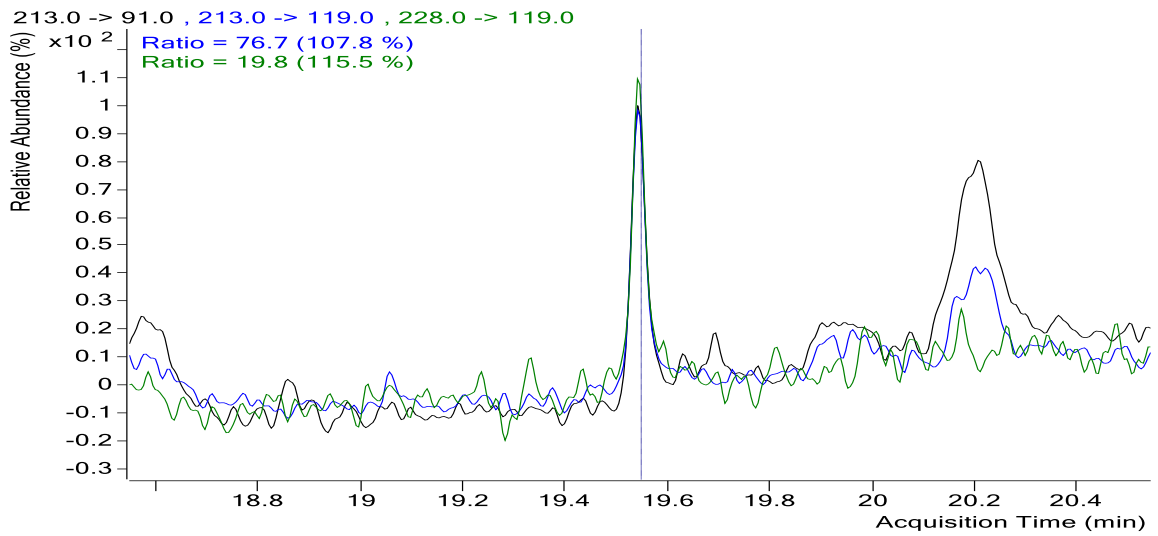
TZ₇ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 62).



Şekil 62. TZ₇ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

8. TZ₈ istasyonu

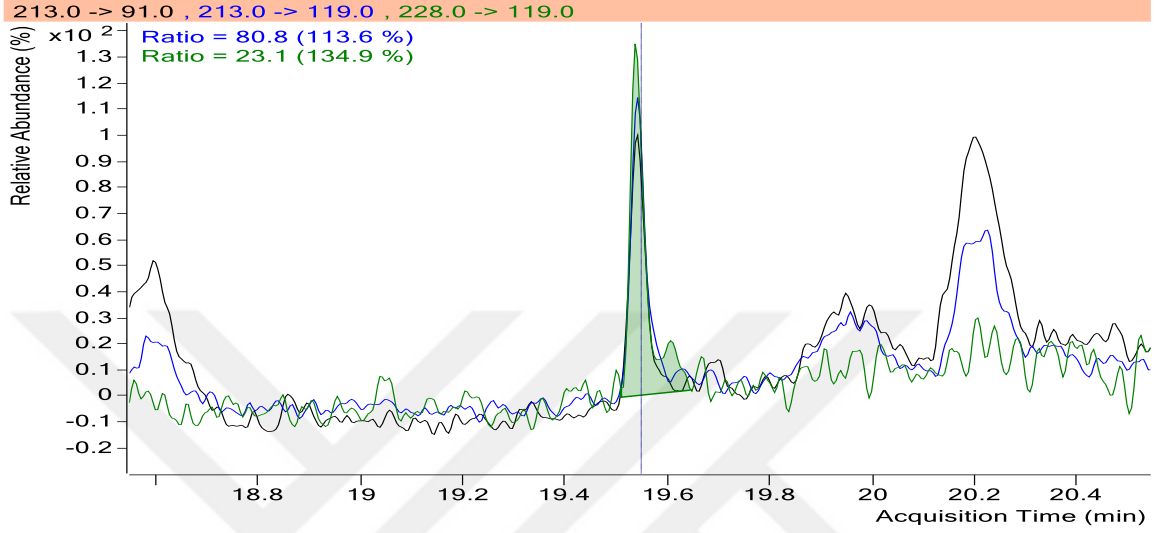
TZ₈ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 63).



Şekil 63. TZ₈ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

9. TZ₉ istasyonu

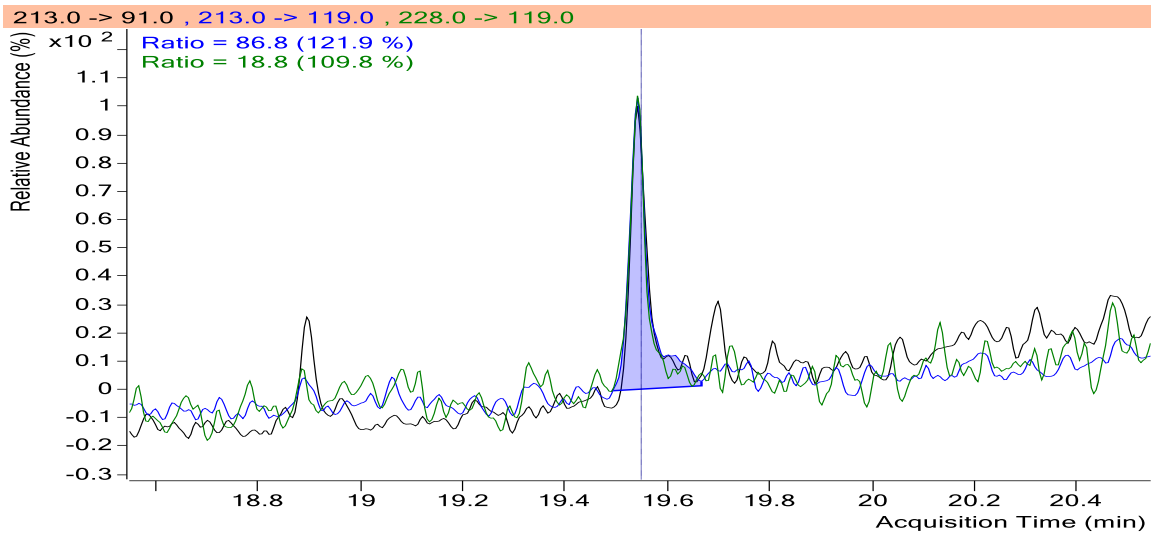
TZ₉ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 64).



Şekil 64. TZ₉ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

10. TZ₁₀ istasyonu

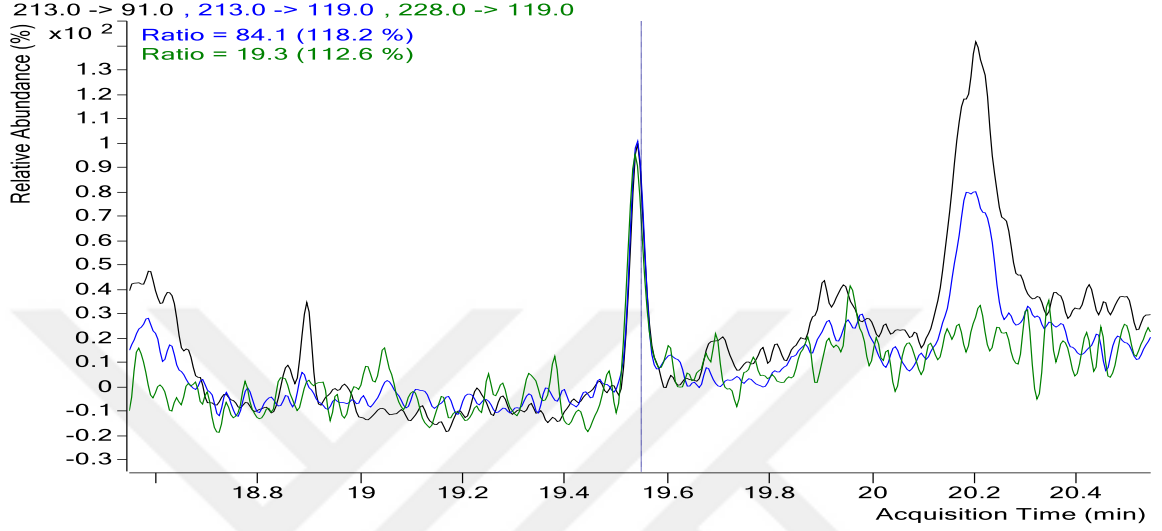
TZ₁₀ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 65).



Şekil 65. TZ₁₀ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

11. TZ₁₁ istasyonu

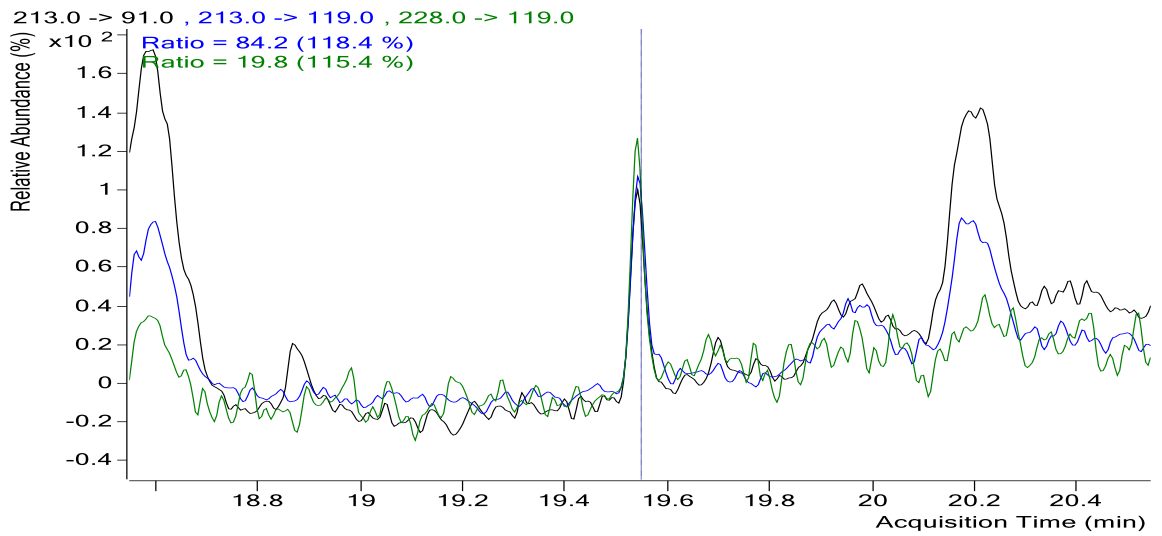
TZ₁₁ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 66).



Şekil 66. TZ₁₁ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

12. TZ₁₂ istasyonu

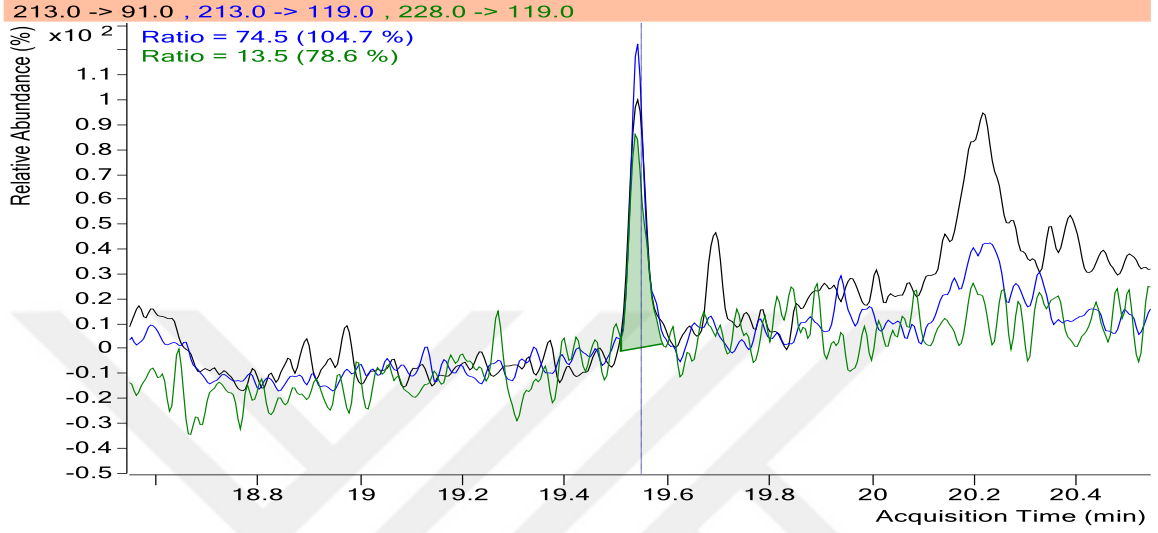
TZ₁₂ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 67).



Şekil 67. TZ₁₂ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

13. TZ_{13} istasyonu

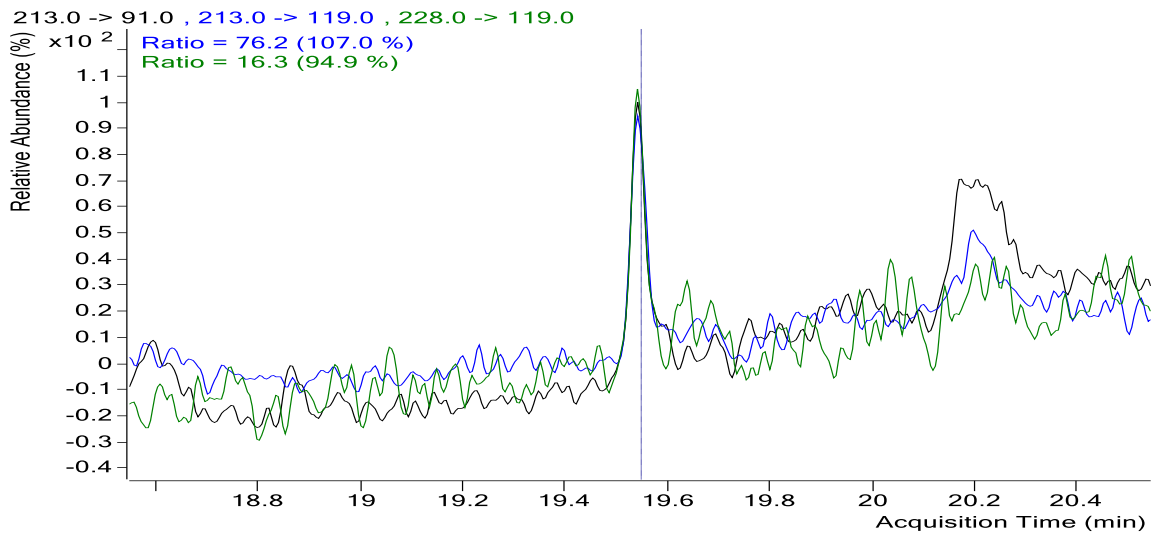
TZ_{13} istasyonunda; t_R .19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 68).



Şekil 68. TZ_{13} istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

14. TZ_{14} istasyonu

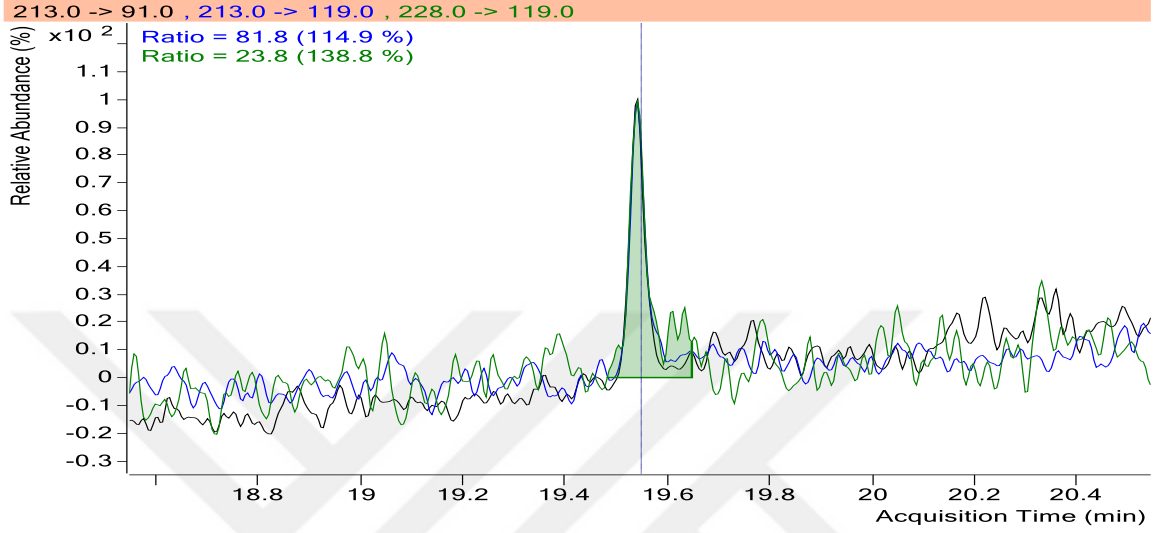
TZ_{14} istasyonunda; t_R .19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 69).



Şekil 69. TZ_{14} istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

15. TZ₁₅ istasyonu

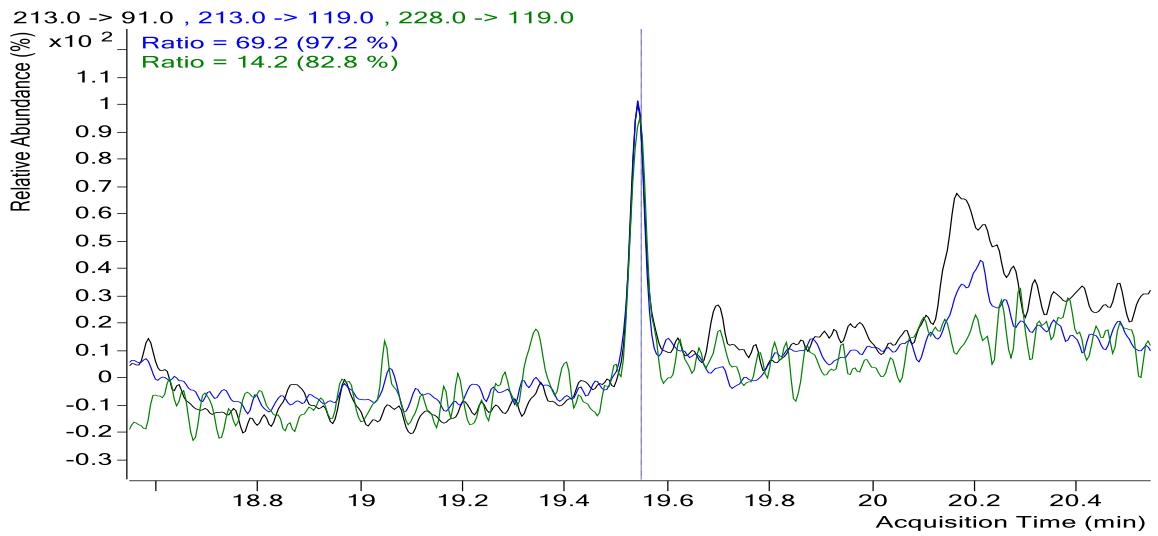
TZ₁₅ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 70).



Şekil 70. TZ₁₅ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

16. TZ₁₆ istasyonu

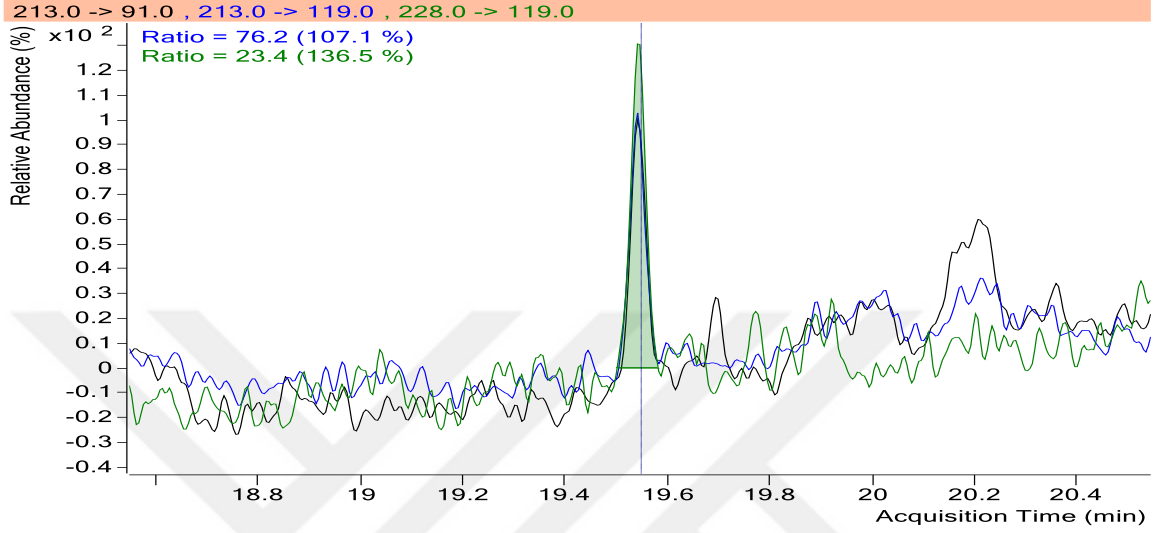
TZ₁₆ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 71).



Şekil 71. TZ₁₆ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

17. TZ₁₇ istasyonu

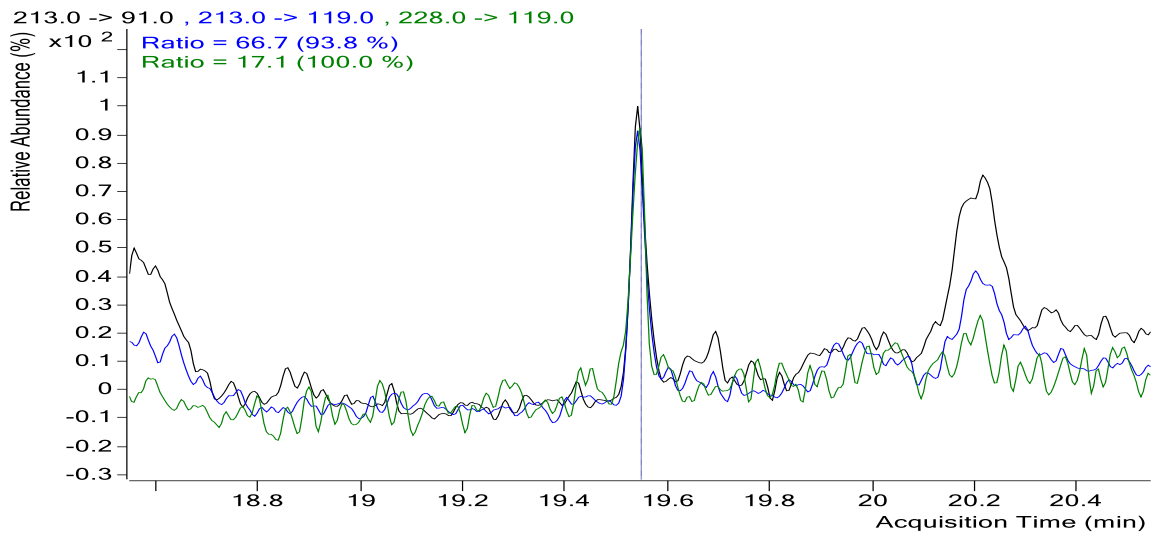
TZ₁₇ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 72).



Şekil 72. TZ₁₇ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

18. TZ₁₈ istasyonu

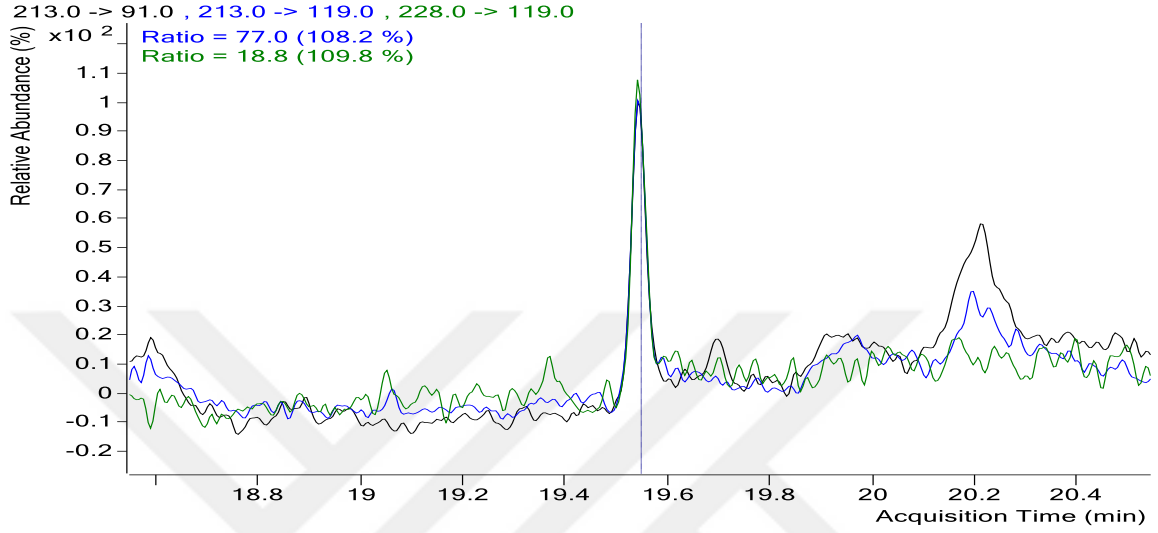
TZ₁₈ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 73).



Şekil 73. TZ₁₈ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

19. TZ₁₉ istasyonu

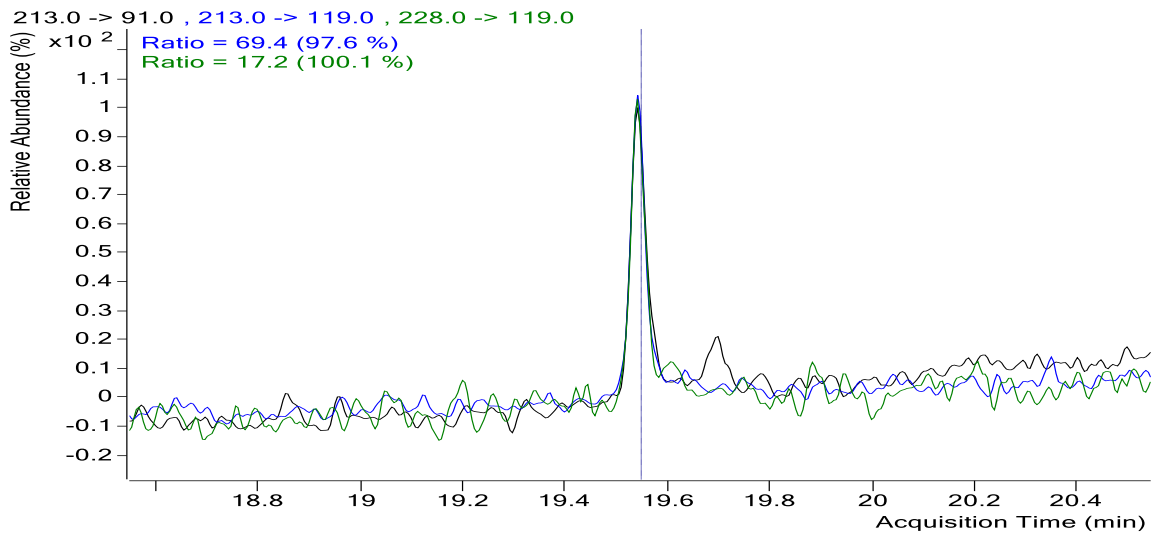
TZ₁₉ istasyonunda; (t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 74).



Şekil 74. TZ₁₉ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

20. TZ₂₀ istasyonu

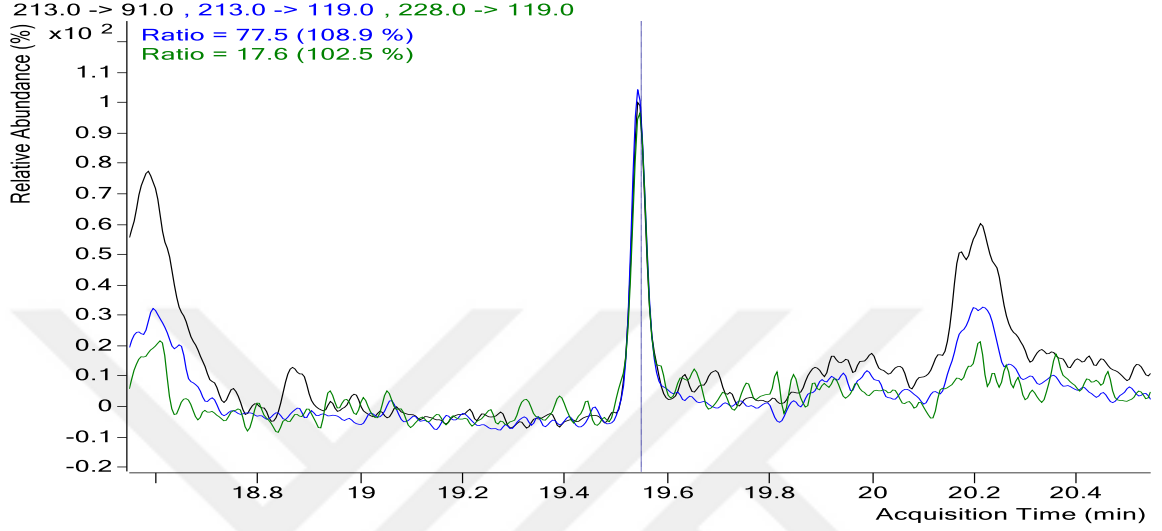
TZ₂₀ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 75).



Şekil 75. TZ₂₀ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

21. TZ₂₁ istasyonu

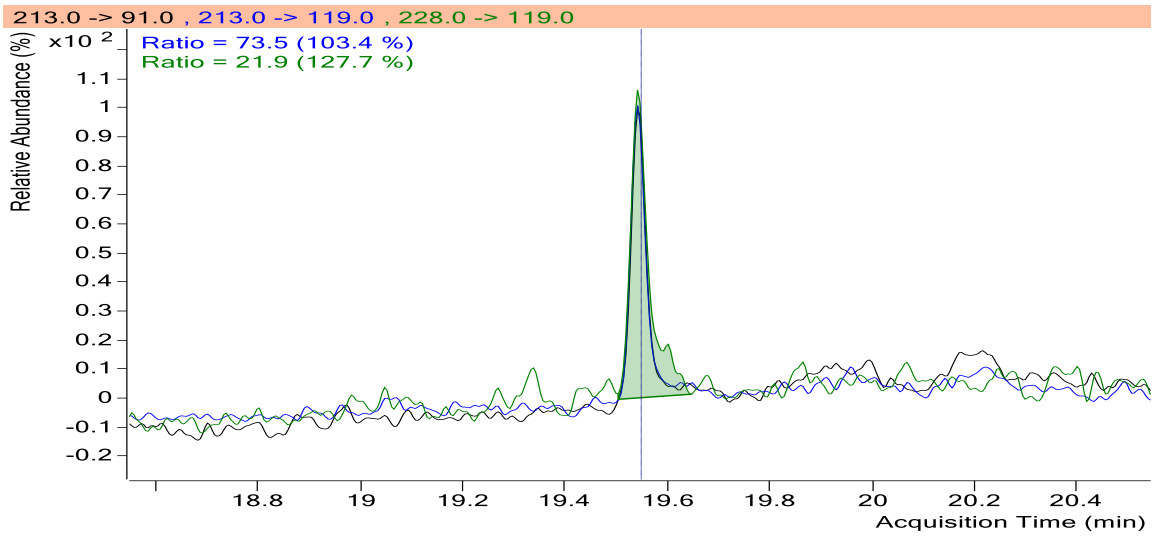
TZ₂₁ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 76).



Şekil 76. TZ₂₁ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

22. TZ₂₂ istasyonu

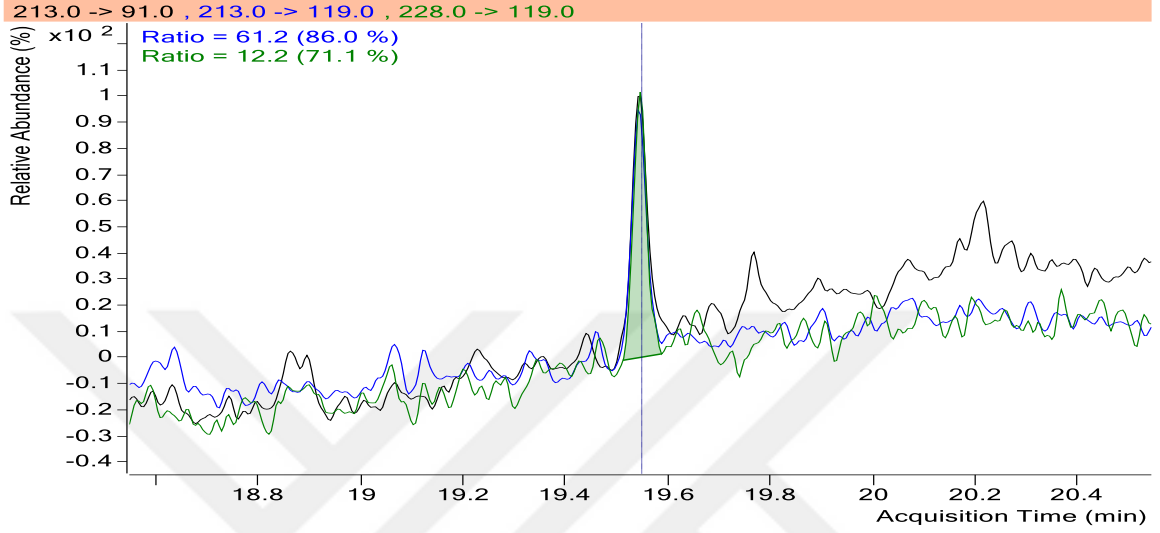
TZ₂₂ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 77).



Şekil 77. TZ₂₂ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

23. TZ₂₃ istasyonu

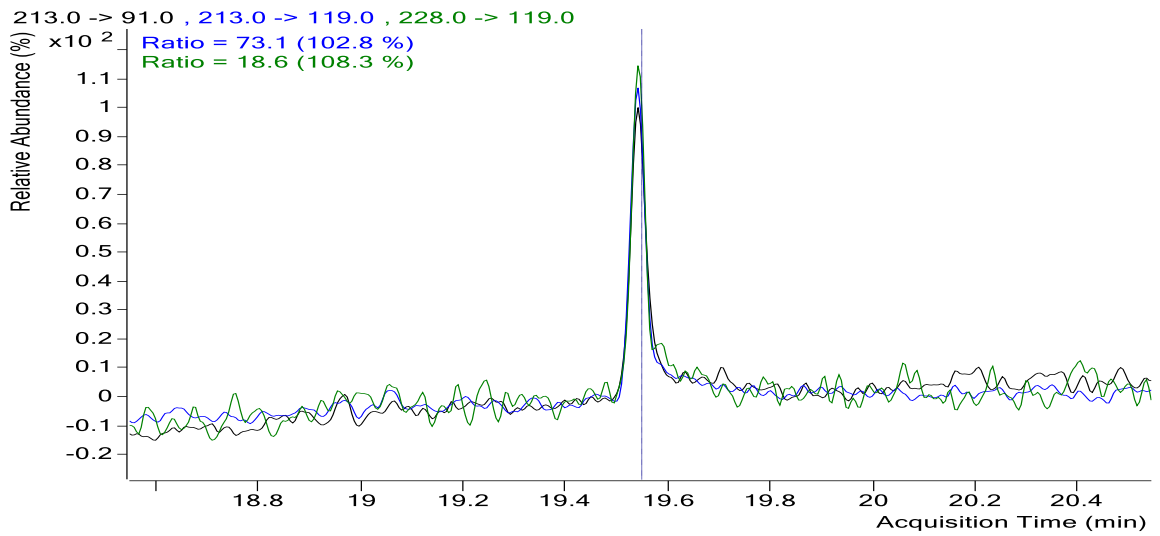
TZ₂₃ istasyonunda; t_R.19.547 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 78).



Şekil 78. TZ₂₃ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

24. TZ₂₄ istasyonu

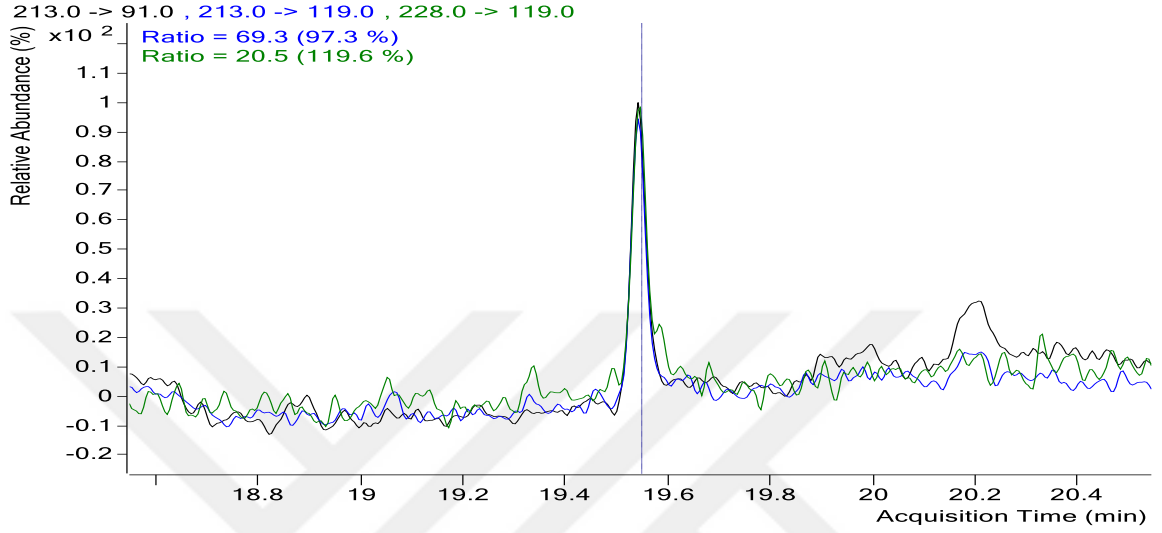
TZ₀₂₄ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 79).



Şekil 79. TZ₂₄ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

25. TZ₂₅ istasyonu

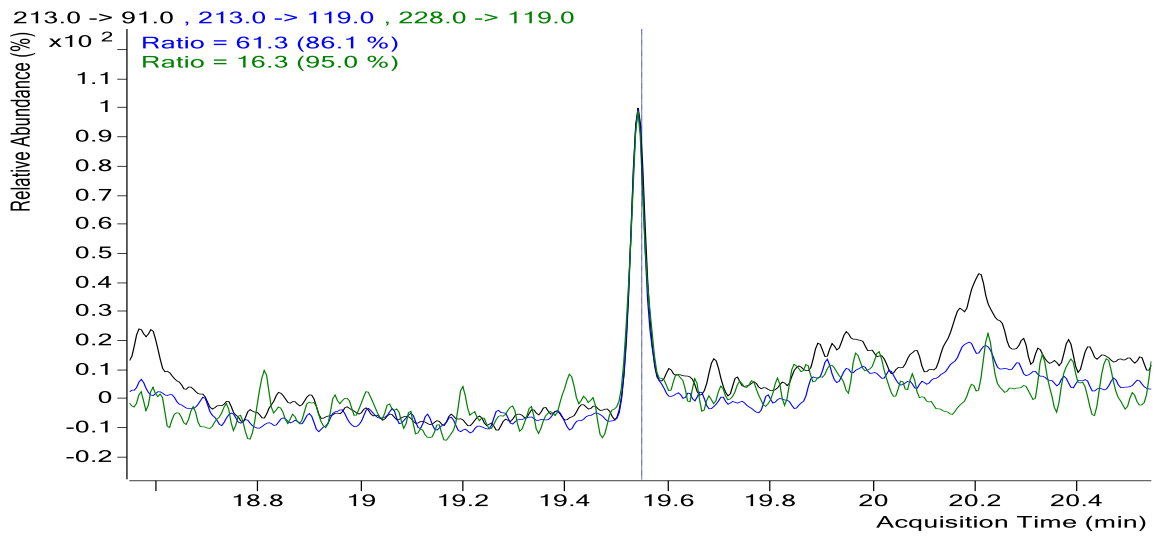
TZ₂₅ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 80).



Şekil 80. TZ₂₅ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

26. TZ₂₆ istasyonu

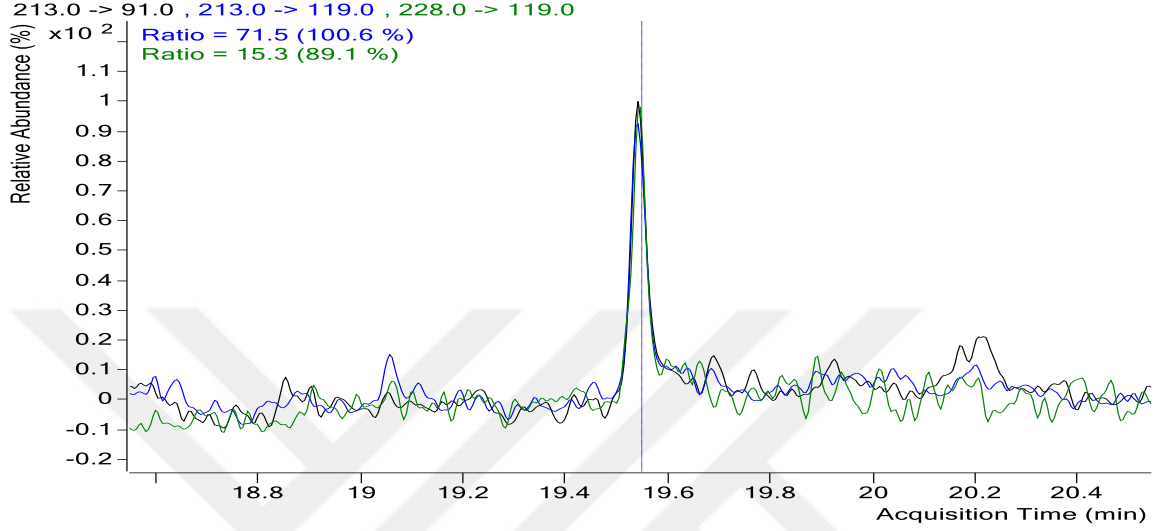
TZ₂₆ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 81).



Şekil 81. TZ₂₆ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

27. TZ₂₇ istasyonu

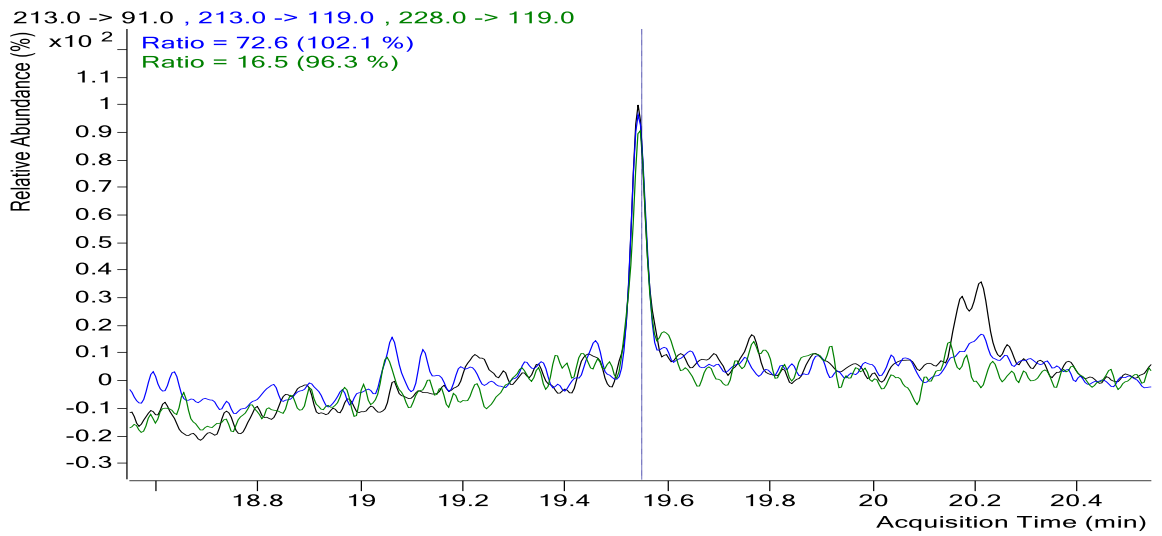
TZ₂₇ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 82).



Şekil 82. TZ₂₇ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

28. TZ₂₈ istasyonu

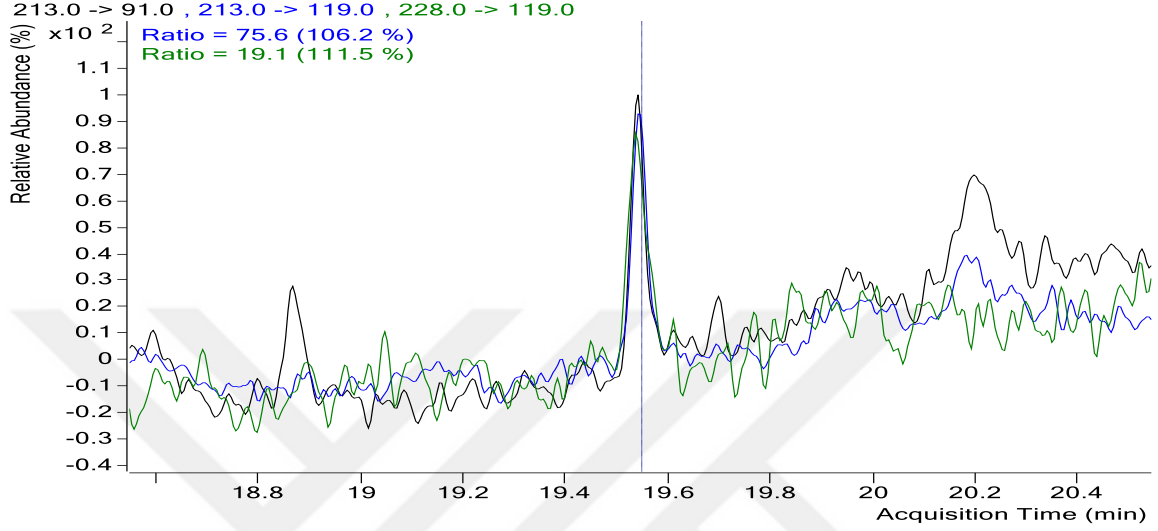
TZ₂₈ istasyonunda; t_R.19.542 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 83).



Şekil 83. TZ₂₈ istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

29. TZ_{Ref} istasyonu

TZ_{Ref} istasyonunda; t_R .19.496 dk. tespit edilen BF-A ya ait GC/MS-MS den alınan total iyon (TIC) kromatogram görüntüsü (Şekil 84).

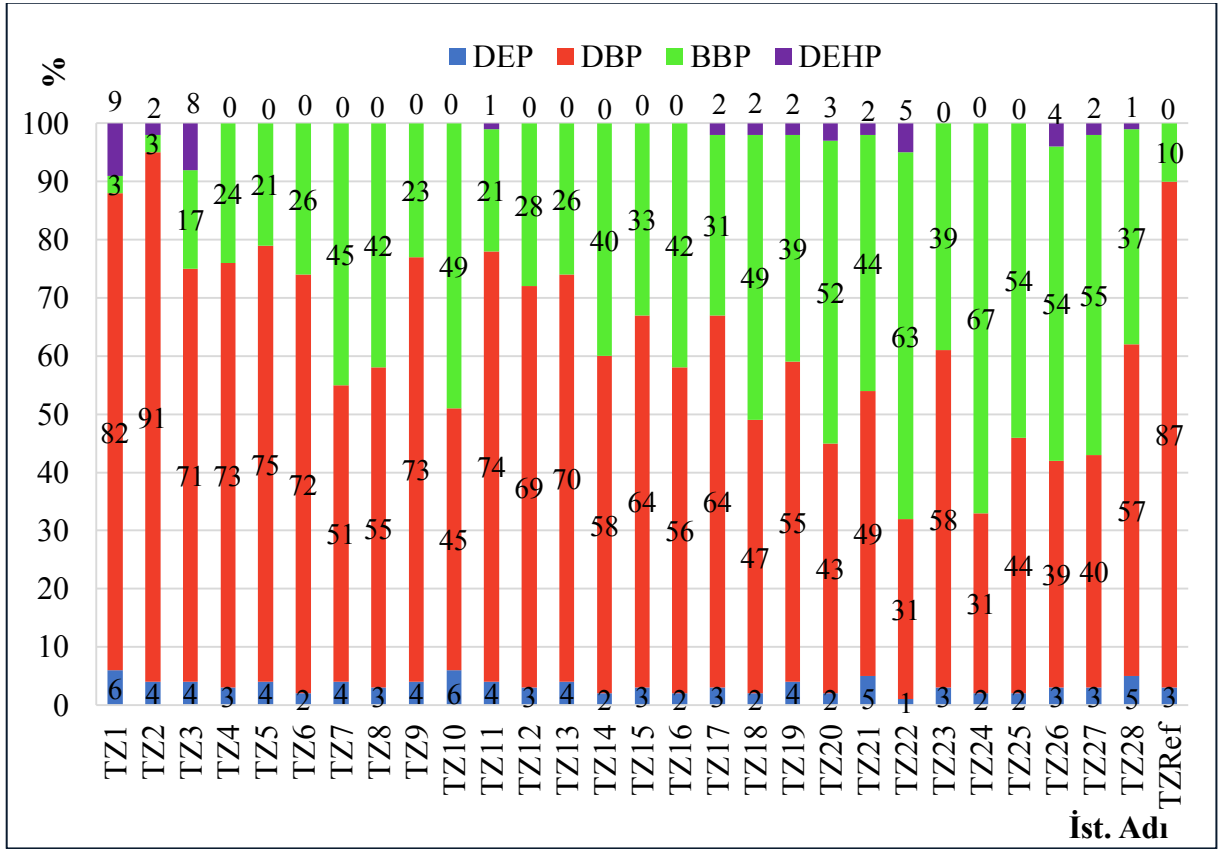


Şekil 84. TZ_{Ref} istasyonu BF-A'ya ait TIC kromatogramı

3.3. Örneklerin GC/MS-MS Kantitatif Analiz Bulguları

3.3.1. Ftalat esterleri

Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerinde tespit edilen FE'lerin GC/MS-MS kantitatif tayin bulguları (kuru ağırlık üzerinden) Tablo 17'de verilmiştir. Toplam ftalat esterleri en yüksek 10047,26 ng/g, ka ile TZ_{16} örnekleme noktasında, 886,39 ng/g, ka en düşük ile TZ_{14} örnekleme noktasında tespit edilmiştir. TZ_{14} örnekleme noktasında DEP ve DBP en düşük (19,96-515,0 ng/g, ka), TZ_2 nolu örnekleme noktasında ise BBP en düşük 174,43 ng/g, ka ile, tespit edilmiştir. DEHP $TZ_{5-10,12,14-16,23-25,Ref}$ örnekleme noktalarında tespit edilememiştir. $TZ_{10,18,20,22,24-27}$ örnekleme noktalarında baskın ftalat ester türü BBP, diğer örnekleme noktalarında ise baskın ftalat ester türü DBP'tır. TZ_2 örnekleme noktasında toplam ftalat esteri içinde DBP %91 ile baskın olduğu, DEP'in ise en yüksek %6 ile $TZ_{1,6}$ örnekleme noktalarında olduğu tespit edilmiştir Referans örnekleme noktasında ftalat esterleri %87 DBP>%10 BBP>%3 DEP şeklinde yüzde dağılım göstermiştir (Grafik 2).



Grafik 2. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktalarında ftalat ester yüzde (%) dağılımı

Tablo 17. Örneklerde tespit edilen ftalat ester miktarları (ng/g, ka)

İst. Adı	DEP	DBP	BBP	DEHP	Σ FEs
TZ ₁	475,31	6287,4	237,51	671,59	7671,76
TZ ₂	290,10	5774,9	174,43	106,79	6346,19
TZ ₃	186,23	3782,7	921,93	449,99	5340,86
TZ ₄	129,17	3293,7	1085,59	26,85	4535,35
TZ ₅	55,59	1147,3	331,52	-	1534,38
TZ ₆	27,19	755,1	270,37	-	1052,69
TZ ₇	184,06	2062,7	1815,98	-	4062,72
TZ ₈	125,88	2406,3	1836,37	-	4368,54
TZ ₉	66,81	1297,7	418,83	-	1783,37
TZ ₁₀	398,92	2869,8	3116,20	-	6384,96
TZ ₁₁	104,83	2248,1	638,65	42,28	3033,82
TZ ₁₂	95,45	1842,0	738,83	-	2676,23
TZ ₁₃	240,54	3968,4	1447,59	0,36	5656,88
TZ ₁₄	19,96	515,0	351,42	-	886,39
TZ ₁₅	121,78	2690,1	1400,55	-	4212,44
TZ ₁₆	188,44	5594,8	4263,99	-	10047,26
TZ ₁₇	182,79	3862,5	1891,14	122,39	6058,85
TZ ₁₈	84,28	2287,4	2370,17	107,10	4848,96
TZ ₁₉	249,51	3812,4	2715,69	119,65	6897,30
TZ ₂₀	142,07	3180,1	3856,94	263,68	7442,75
TZ ₂₁	287,31	2924,7	2629,64	141,18	5982,79
TZ ₂₂	125,73	2555,2	5225,35	387,38	8293,69
TZ ₂₃	162,40	3095,8	2101,20	-	5359,41
TZ ₂₄	127,02	2392,1	5188,31	-	7707,46
TZ ₂₅	118,65	2429,5	2941,86	-	5490,03
TZ ₂₆	133,59	1644,3	2316,42	158,65	4252,93
TZ ₂₇	152,96	2320,0	3168,58	103,39	5744,93
TZ ₂₈	198,99	2384,5	1520,14	59,09	4162,72
TZ _{Ref}	80,06	2257,6	263,18	-	2600,83
Minumu	19,96	515,0	174,43	0,36	886,39
Maksimu	475,31	6287,4	5225,35	671,59	10047,26
Ortalama	163,99	2816,6	1904,77	95,19	4980,57

-: Tespit edilmemiştir.

3.3.2. Bisfenol-A

Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerinde tespit edilen BF-A, GC/MS-MS kantatif tayin bulguları kuru ağırlık üzerinden belirtilerek Tablo 18’de verilmiştir. BF-A değerleri 0-124,62 ng/g, ka arasında değişmektedir. TZ₁₋₂₋₄ örnekleme noktalarında tespit edilmemiştir. TZ₆ örnekleme noktasında en düşük BF-A 12,32 ng/g, ka. ve TZ₂₃ örnekleme noktasında en yüksek BF-A ise, 124,62 ng/g, ka’dır.



Tablo 18. Örneklerde tespit edilen bisfenol-A miktarları (ng/g, ka)

İst. Adı	BF-A (ng/g, ka.)
TZ₁	-
TZ₂	-
TZ₃	13,48
TZ₄	-
TZ₅	48,64
TZ₆	12,32
TZ₇	38,42
TZ₈	46,27
TZ₉	21,59
TZ₁₀	35,41
TZ₁₁	20,62
TZ₁₂	22,26
TZ₁₃	24,89
TZ₁₄	22,02
TZ₁₅	18,47
TZ₁₆	36,25
TZ₁₇	28,25
TZ₁₈	46,23
TZ₁₉	69,98
TZ₂₀	50,47
TZ₂₁	75,12
TZ₂₂	119,87
TZ₂₃	124,62
TZ₂₄	90,45
TZ₂₅	65,26
TZ₂₆	52,02
TZ₂₇	86,86
TZ₂₈	93,96
TZ_{Ref}	23,72
Minumum	12,32
Maksimum	124,62
Ortalama	44,39

-:Tespit edilmemiştir.

3.4. İstatistiksel Analiz Sonuçları

3.4.1. Korelasyon analizleri

Pearson korelasyonuna göre;

Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerinde;

Ftalat esterleri ve ORP: Sadece BBP ile negatif artan bir korelasyon ($r^2=-0,383$),

Ftalat esterleri ve C/N: BBP ile C/N arasında herhangi bir korelasyon olmamasına rağmen, DBP, DEP ve DEHP ile pozitif ve birbirine yakın orta dereceli ilişki ($r^2=0.452$, 0.426 , 0.425),

Ftalat esterleri ve tane boyutu: BBP dışında başka bir ester ile herhangi bir korelasyon tespit edilmemiştir. BBP, kum ile negatif orta dereceli korelasyona sahipken ($r^2=-0.477$), kil ve çamur ile aralarında pozitif orta dereceli bir korelasyon ($r^2=0.541$, 0.472) tespit edilmiştir.

DEP ve DEHP ile pozitif orta dereceli bir korelasyona sahip iken, DBP ile artan yüksek dereceli bir korelasyon ($r^2=0.491$, 0.749),

DBP ile DEHP'nin pozitif orta dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.487$) olduğu tespit edilmiştir (Tablo 19).

Bisfenol-A ve tane boyutu: Kil ile zayıf bir korelasyona sahiptir. ($r^2=0.391$), diğer hiçbir parametre ile anlamlı bir ilişkisi bulunmamaktadır. BF-A'nın, FEs ve fizikokimyasal parametreler ile arasındaki ilişki düzeyini araştırmak için pearson analiz yöntemine ek olarak spearman korelasyon istatistiksel yöntemleri kullanılmıştır. Değişkenler oransal ya da aralıklı ölçek ile elde edilmiştir, ancak, normal dağılıma uygunluk göstermiyorsa spearman korelasyon analizi uygulanmaktadır.

Spearman korelasyonuna göre; BF-A, çalışılan ftalat esterlerden sadece BBP ile artan

yüksek dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.745$) iken, kil ile pozitif yüksek korelasyona

sahiptir

($r^2=0.391$). Diğer ftalat esterleri ve fiziko-kimyasal değerler ile aralarında anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır (Tablo 20).

Ftalat esterlerinin birbirleri ile olan ilişkisi spearman korelasyonuna göre değerlendirildiğinde;

DEP ve DBP'nin pozitif yüksek dereceli ($r^2=0.782$), DEHP ile de pozitif orta dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.461$) olduğu,

DBP ile DEHP'nin ise pozitif orta dereceli bir korelasyonunun ($r^2=0.452$) olduğu

görülmektedir (Tablo 20).

Fizikokimyasal parametreler:

Derinlik: Organik karbon ve kil ile pozitif yüksek dereceli bir korelasyona ($r^2=0.712$, 0.664) sahipken çamur ile orta dereceli ($r^2=0.583$), kum negatif orta dereceli bir korelasyona sahiptir ($r^2=-0.582$).

Organik karbon: Kil ile pozitif düşük dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.389$),

ORP: Kum ile orta dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.547$) iken; çamur, silt ve kil ile negatif orta dereceli bir korelasyona sahiptir ($r^2=-0.537$, -0.431 , -0.526).

CaCO₃: C/N ile orta dereceli bir korelasyona sahip ($r^2=0.433$), çakıl ve kum ile pozitif artan pozitif yüksek korelasyona sahip ($r^2=0.605$, 0.665), çamur, kil ve silt ile negatif yüksek dereceli bir korelasyona sahiptir ($r^2=-0.697$, -0.623 , -0.654).

C/N: Kum ile pozitif, çamur ile negatif orta dereceli bir korelasyona sahiptir ($r^2=0.385$, -0.385).

Tane boyutu: Silt ve kil çamur ile çok yüksek pozitif bir korelasyona sahip iken ($r^2=0.856$, 0.946), kum, silt ve kil, çamur ile negatif çok yüksek korelasyona sahip ($r^2=-0.849$, -0.938 , -0.991), çakıl ve kum da pozitif yüksek dereceli bir korelasyona sahiptir ($r^2=0.544$) (Tablo 19).

Tablo 19. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktaları çevresel fizikokimyasal değişkenleri ile sedimentlerdeki FEs ve BF-A verileri arasında oluşturulan pearson korelasyon analizi bulguları.

	Derinlik	OC	pH	ORP	CaCO3	C/N	Çakıl	Kum	Çamur	Silt	Kil	BPA	DEP	DBP	BBP	DEHP
Derinlik	1	0,712	0,16	-0,199	-0,348	-0,309	-0,354	-0,582	0,583	0,319	0,664	0,0367	-0,0844	-0,0682	0,168	-0,0883
		1,5E-05	0,407	0,301	0,0646	0,103	0,0599	0,00092	0,000906	0,0917	0,000085	0,85	0,663	0,725	0,384	0,649
pH	1	0,0404	0,161	-0,0334	-0,229	-0,101	-0,104	0,109	-0,0885	0,218	-0,117	-0,158	-0,0783	-0,215	-0,114	
			0,835	0,403	0,864	0,232	0,602	0,592	0,572	0,648	0,256	0,547	0,413	0,686	0,263	0,557
OC		1	-0,0008	-0,215	-0,0016	-0,255	-0,304	0,315	0,125	0,389	0,225	0,265	0,19	0,223	0,112	
			0,997	0,264	0,993	0,182	0,109	0,0962	0,519	0,0372	0,24	0,164	0,323	0,244	0,562	
ORP			1	0,263	0,0829	0,264	0,547	-0,537	-0,431	-0,526	-0,335	0,0276	0,0934	-0,383	0,165	
					0,167	0,669	0,167	0,00216	0,00266	0,0197	0,00335	0,0759	0,887	0,63	0,0403	0,393
CaCO3					1	0,433	0,605	0,665	-0,697	-0,654	-0,623	0,00301	-0,213	-0,292	-0,244	-0,0644
						0,019	0,00051	8,4E-05	2,66E-05	0,00012	0,000306	0,988	0,268	0,125	0,201	0,74
C/N						1	0,23	0,385	-0,385	-0,365	-0,341	-0,282	0,426	0,452	-0,157	0,425
							0,229	0,0392	0,0393	0,0512	0,0699	0,138	0,0211	0,0139	0,417	0,0214
Çakıl							1	0,544	-0,649	-0,552	-0,616	0,0573	-0,103	-0,188	-0,257	-0,151
								0,00226	0,00014	0,0019	0,000373	0,768	0,594	0,328	0,178	0,433
Kum								1	-0,991	-0,849	-0,938	-0,288	0,0345	0,0795	-0,477	0,0214
									1,92E-22	5,8E-09	6,65E-11	0,13	0,859	0,682	0,00896	0,912
Çamur									1	0,856	0,946	0,252	-0,0148	-0,0426	0,472	0,00404
										3,2E-09	1,01E-11	0,187	0,939	0,826	0,0097	0,983
Silt										1	0,642	0,0245	-0,0513	-0,135	0,254	0,0745
											0,000174	0,9	0,792	0,485	0,184	0,701
Kil											1	0,359	0,0101	0,0215	0,541	-0,0408
												0,0561	0,958	0,912	0,00245	0,834
BPA												1	-0,0683	-0,188	0,675	-0,037
													0,725	0,329	5,8E-05	0,849
DEP													1	0,749	0,0943	0,491
														3E-06	0,626	0,00683
DBP														1	0,113	0,487
															0,559	0,00745
BBP															1	0,0604
																0,756
DEHP																1

Tablo 20. Tuzla tersaneler bölgesi örnekleme noktaları çevresel fizikokimyasal değişkenleri ile sedimentlerdeki FEs ve BF-A verileri arasında oluşturulan spearman korelasyon analizi bulguları.

	Derinlik	OC	pH	ORP	CaCO ₃	C/N	Çakıl	Kum	Çamur	Silt	Kil	BPA	DEP	DBP	BBP	DEHP
Derinlik	1	-0,0822	0,182	-0,411	-0,476	-0,412	-0,503	-0,719	0,724	0,317	0,747	0,122	0,0134	0,0218	0,309	-0,0698
		0,668	0,341	0,0268	0,00932	0,0264	0,00558	2E-07	2E-07	0,0932	2E-07	0,524	0,944	0,91	0,102	0,716
OC		1	0,0687	-0,14	0,519	0,0288	0,211	0,105	-0,116	-0,362	0,0525	0,362	-0,224	-0,244	0,173	-0,117
			0,721	0,464	0,00408	0,879	0,269	0,583	0,547	0,0537	0,784	0,0534	0,239	0,2	0,366	0,543
pH			1	-0,0927	-0,164	-0,0897	-0,287	-0,274	0,299	-0,0046	0,356	0,21	0,288	0,297	0,266	0,205
				0,63	0,392	0,641	0,129	0,149	0,113	0,981	0,0576	0,271	0,129	0,116	0,161	0,285
ORP				1	0,186	0,25	0,323	0,51	-0,475	-0,388	-0,494	-0,365	-0,0626	0,0798	-0,428	0,143
					0,33	0,188	0,087	0,00492	0,00957	0,0374	0,00673	0,0517	0,745	0,678	0,0207	0,456
CaCO ₃					1	0,334	0,647	0,635	-0,657	-0,421	-0,48	0,031	-0,31	-0,419	-0,234	-0,157
						0,076	0,00014	0,00022	9,7E-05	0,0232	0,00868	0,871	0,101	0,0238	0,219	0,412
C/N						1	0,507	0,407	-0,469	-0,479	-0,368	-0,286	0,207	0,177	-0,208	0,00941
							0,00521	0,0284	0,0106	0,00876	0,0494	0,132	0,279	0,356	0,275	0,96
Çakıl							1	0,716	-0,813	-0,43	-0,684	-0,149	-0,0636	-0,123	-0,284	-0,192
								2E-07	2E-07	0,0201	2,7E-05	0,436	0,741	0,521	0,134	0,314
Kum								1	-0,978	-0,425	-0,898	-0,34	-0,0554	-0,122	-0,483	-0,0783
									2E-07	0,0219	2E-07	0,0703	0,772	0,526	0,00815	0,683
Çamur									1	0,458	0,885	0,317	0,0532	0,118	0,482	0,085
										0,0126	2E-07	0,0932	0,782	0,54	0,00838	0,659
Silt										1	0,178	-0,0552	-0,0936	-0,132	0,173	-0,0644
											0,351	0,774	0,626	0,49	0,366	0,737
Kil											1	0,391	0,0586	0,156	0,517	0,0272
												0,0359	0,76	0,417	0,00429	0,887
BPA												1	0,103	-0,0853	0,745	0,0505
													0,594	0,657	2E-07	0,793
DEP													1	0,782	0,253	0,461
														2E-07	0,183	0,0122
DBP														1	0,215	0,452
															0,26	0,014
BBP															1	0,145
																0,45
DEHP																1

3.4.1. Temel Bileşenler Analizi (PCA)

PCA analizi ile 29 adet sediment örneğine ait 16 adet değişken incelenmiştir. Elde edilen bütün veriler normalize edilmiş, korelasyon matrisi hesaplanmış, bu matrisinin öz değerleri normalize edilmiş eigen vektörleri hesaplanmıştır. Bileşen matriks (component

matriks) tablosu oluşturulmuştur. Bileşen matriks tablosunda madde yükleri arasında ez az 0,1'lik fark olması gerekmektedir. Tablo 21'de sediment örneklerinin temel bileşenler analizinin dört bileşen eksenindeki (PC1, PC2, PC3, ve PC4) değişkenlerine ait, temel bileşen değerleri yani faktörleri verilmektedir. İstatistiksel olarak anlamlı ilişkide olan bu değişkenler Tablo 21 de koyu fontlar ile gösterilmiştir. Bileşenlere ait toplam değişkenlik Tablo 22'de belirtilmiştir. PC1 %36,89'sini, PC2 %17,18'ünü, PC3 %11,96'ini, PC4 %8,67'i olmak üzere dört temel bileşen eksenini, toplam değişkenliğin (varyansın) yaklaşık %74,71'ini açıklamaktadır. Değişkenlere ait Eeigen vektörleri ile (y eksenini) ilgili faktörün (x eksenini) grafiği (scree plot) çizilmiştir (Grafik 3).

Temel bileşen analizine göre;

Faktör 1: Toplam değişkenlerin %36,89'unu temsil eden bu faktör, ORP, CaCO₃, C/N, çakıl ve kum ile ilişkilidir (Tablo 21) (Grafik 4). Bu faktörün etkisinde olan TZ_{1,2,4,5,9} örnekleme noktaları liman giriş bölgesinde, TZ₂₈ örnekleme noktası ise limanın iç kısmında bulunmaktadır (Tablo 23). ORP değerlerine göre, bu faktörün etkisinde kalan tüm örnekleme noktalarında anaerobik şartlar söz konusu olup, Mn ve NO₃'ün hakim olduğu fakültatif mikrobiyal metabolik aktivite bulunmaktadır. TZ₅ nolu örnekleme noktasında ORP en yüksek değerdedir. Faktör etkisinde kalan tüm istasyonlarda C/N oranları karasal kökenli bir girdiyi ifade etmektedir (Tablo 15).

Faktör 2: Toplam değişkenlerin %17,179'unu oluşturan bu faktörde pH, C/N, kil, dibütil ftalat, dietil ftalat ve dietil hekzil ftalat etkindir. Limanın orta bölümü ve Tuzla deresine yakın olan limanın girişinde bulunan TZ_{1,2,3} örnekleme noktaları bu faktörün etkisindedir (Grafik 5). TZ_{1,3} nolu örnekleme noktalarında DBP, DEP ve DEHP'nin miktarı en yüksek değerdedir. Bu veriler özellikle, DBP, DEP, DEHP'nin ekosisteme Tuzla deresi yolu ile girdiğini göstermektedir. TZ₁₆ nolu örnekleme noktasında toplam ftalat esterleri en yüksek miktarda bulunmaktadır. Bu faktörün etkisinde bulunan TZ₂ nolu örnekleme noktası hariç, diğer istasyonlarda pH sekizin üstündedir. TZ₂ nolu örnekleme noktasında ortam pH'nın düşmesiyle ftalat esterler katı bir yüzeye tutunma eğilimi gösterir. Bu istasyonlardaki FEs varlığı bize yüzeye tutunma miktarının arttığını göstermiştir.

Faktör 3: Toplam değişkenlerin %11,965'ini oluşturan bu faktör, CaCO₃, çakıl, bisfenol-A ve bütil benzil ftalat ile ilişkilidir. Limanın giriş bölgesindeki TZ₅, orta bölümündeki TZ₁₉ ve limanın iç kısmında bulunan örnekleme noktaları bu faktörün etkisi altındadır. TZ_{22,23} nolu

örnekleme noktalarında BBP ve BF-A en yüksek değerde tespit edilmiştir. Bu faktörün etkisinde kalan bütün örnekleme noktalarında yüzde olarak çamur baskındır ve toplam ftalat ester miktarında fazla olduğu tespit edilmiştir. BBP ve BF-A çamur tane boyutunda absorbe olmuştur. Su sirkülasyonunun nispeten az olması nedeni ile, liman içinde gemi işletme, ürün kullanım faaliyetleri, kanalizasyon atık suları ile ilişkili kirliliklerden bahsetmek mümkündür.

Faktör 4: Toplam değişkenlerin %8,675'ini oluşturan bu faktör, çamur ve silt ile ilişkilidir.

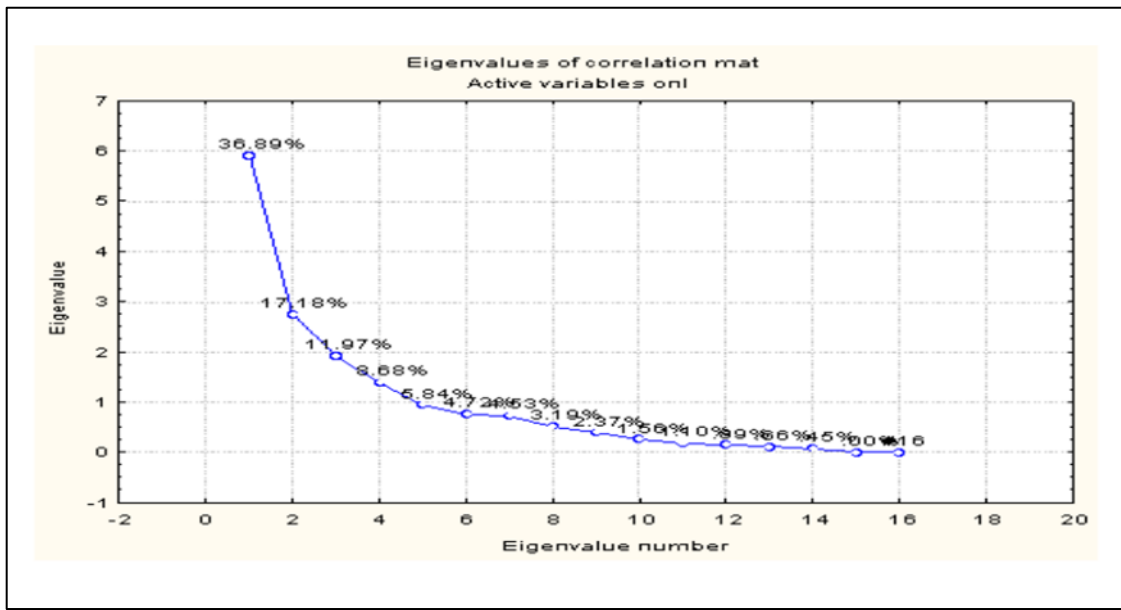
Su sirkülasyonun olduğu Tuzla limanın giriş bölgesindeki örnekleme noktalarını içerir. TZ_{3,6,15} nolu örnekleme noktaları hariç bu faktörden etkilenen bütün örnekleme noktalarında çamur tane boyutu oranı %90'ın üzerindedir. Küçük tane boyu yüzey alanını genişliğini sağladığı için maddelerin tutunması için uygun bir alan oluşturur. Antropojenik kaynaklı olarak deniz ekosistemine ulaşan ftalat esterleri ve BF-Anın ince tane boyutunda absorblanmış olabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 21. Bir ve dört arası (PC1-PC4) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere ait eigen vektörleri

	Component			
	1	2	3	4
Derinlik	-,622	-,186	-,508	-,407
OC	-,156	-,291	-,714	-,525
pH	-,344	,323	,027	-,427
ORP	,558	,055	-,400	-,154
CaCO ₃	,737	-,242	,208	-,276
C/N	,475	,589	,048	-,040
Çakıl	,677	-,241	,244	-,198
Kum	,964	,015	-,022	-,062
Çamur	-,979	,024	-,017	,088
Silt	-,798	,008	-,028	,471
Kil	-,952	,031	-,008	-,165
BPA	-,330	-,133	,702	-,492
DBP	,030	,870	-,155	-,095
DEP	,014	,861	-,035	-,111
BBP	-,540	,153	,598	-,311
DEHP	,036	,719	-,056	-,018

Tablo 22. Bileşenlere ait toplam değişkenlik

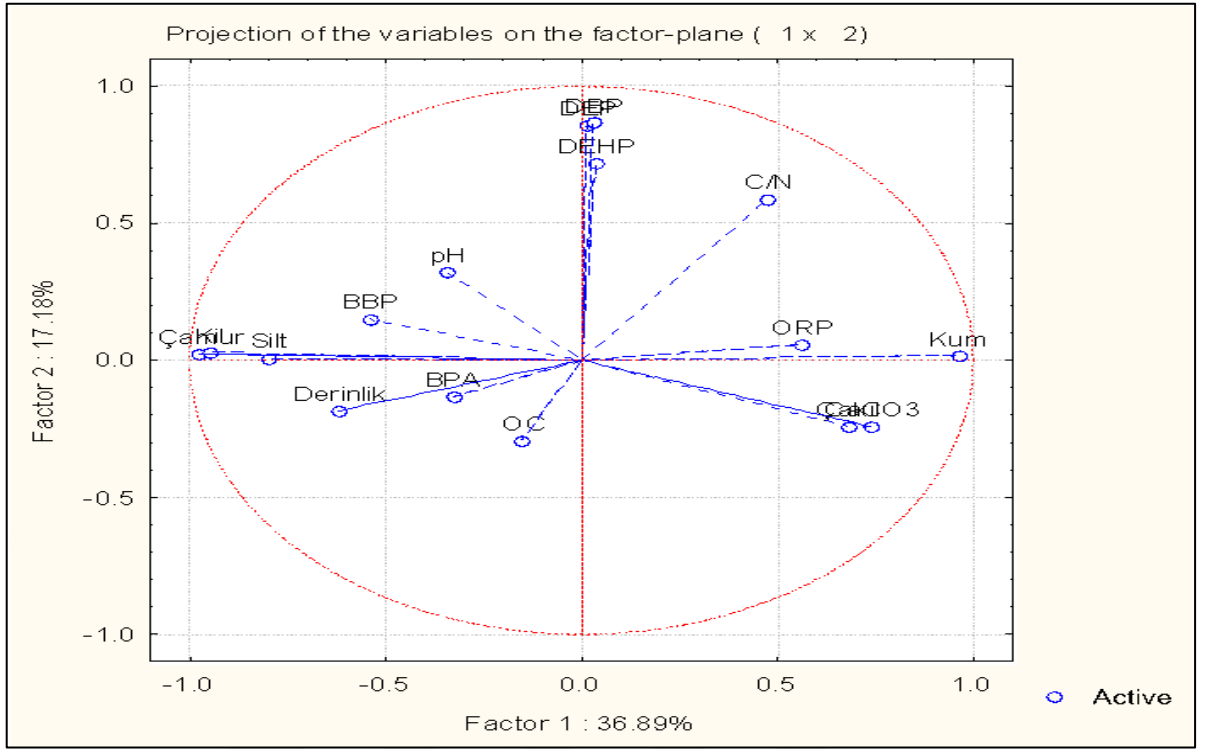
Component	Extraction Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %
1	5,903	36,892	36,892
2	2,749	17,179	54,071
3	1,914	11,965	66,037
4	1,388	8,675	74,712



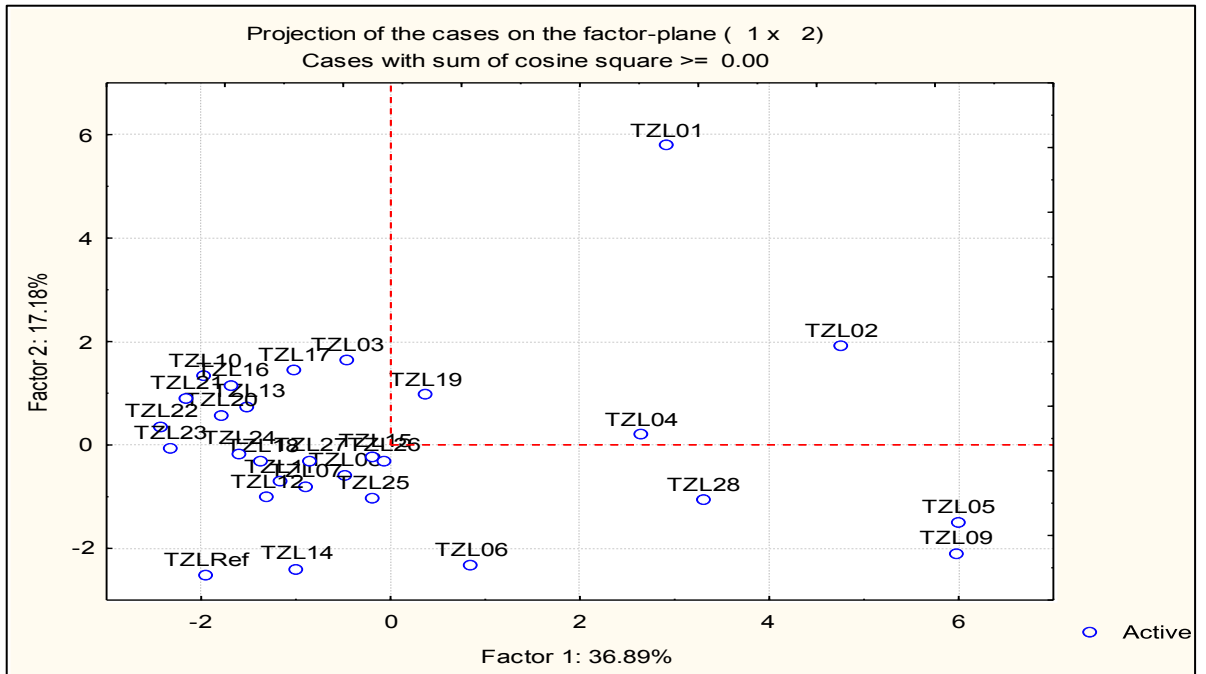
Grafik 3. Eigen vektörleri ve (y eksen) ilgili faktör (x eksen) grafiği

Tablo 23. Bir ve dört arası (PC1-PC4) temel bileşen eksenlerindeki değişkenlere göre örnekleme noktalarına ait eigen vektörleri

İstasyon no	Bileşenler			
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4
TZ₁	289.710	580.857	-125.636	0.02869
TZ₂	474.266	192.087	-135.296	0.80675
TZ₃	-0.47365	164.634	-0.92340	108.278
TZ₄	263.856	0.21596	-0.47405	0.45412
TZ₅	598.421	-147.899	0.83125	-133.186
TZ₆	0.83456	-229.863	-0.79685	132.135
TZ₇	-0.90930	-0.80520	0.24616	151.711
TZ₈	-0.49525	-0.56762	0.07094	0.97012
TZ₉	597.160	-208.958	0.22763	-0.32411
TZ₁₀	-198.533	134.602	-0.32179	-0.31708
TZ₁₁	-117.922	-0.68278	-103.145	113.976
TZ₁₂	-132.645	-0.98296	-0.22465	146.098
TZ₁₃	-152.515	0.74705	-0.91999	0.14414
TZ₁₄	-101.171	-238.017	-0.34586	255.560
TZ₁₅	-0.19406	-0.21191	-0.66885	0.63253
TZ₁₆	-169.139	116.119	0.43834	-0.29729
TZ₁₇	-104.008	146.778	-0.16599	-0.22500
TZ₁₈	-137.719	-0.30432	0.07585	0.44995
TZ₁₉	0.34537	0.98468	0.75025	-0.18920
TZ₂₀	-180.380	0.57862	-0.32513	-0.64199
TZ₂₁	-217.233	0.90494	0.92613	-0.72286
TZ₂₂	-243.934	0.35237	173.186	-0.75634
TZ₂₃	-234.036	-0.03861	136.879	-124.668
TZ₂₄	-160.827	-0.15328	222.457	-147.045
TZ₂₅	-0.20995	-102.156	160.849	0.61365
TZ₂₆	-0.08568	-0.28440	0.63507	-0.04549
TZ₂₇	-0.86539	-0.28574	113.712	-0.81586
TZ₂₈	329.337	-103.793	167.217	-157.584
TZ_{Ref}	-197.353	-251.072	-513.728	-321.748



Grafik 4. PCA analizinin iki temel bileşenine (faktör 1 ve 2) göre fiziko-kimyasal parametreler, FEs ve BF-A değişkenlerinin dağılımı



Grafik 5. Fiziko-kimyasal parametreler, FEs ve BF-A verilerine göre PCA analizinin iki temel bileşenine (faktör 1 ve 2) göre istasyonların dağılımı

IV. GENEL DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

İstanbul Tuzla tersaneler bölgesi ülkemizde ekonomiye katmış olduğu katma değerden dolayı dikkat çeken bir bölgedir. Artan nüfus yoğunluğu, gelişen teknoloji, üretim sürecinde ortaya çıkan zararlı atıkları en kolay şekilde uzaklaştırmak, endüstrinin soğutma suyunu sağlayabilmek, özellikle de her mevsim her koşulda yükleme ve boşaltma yapabilmek, deniz taşımacılığının ihtiyaç duyduğu gemilerin yapımını sağlamak için kullanılan yarı kapalı bir deniz alanıdır. Çeşitli ölçekteki gemi inşaatının ve buna bağlı kurulmuş yan sanayi dallarının çok fazla geliştiği, bununla beraber tersane kaynaklı kirleticilere, evsel atıklara, deri, boya, kimya, makina ve mermer organize sanayi bölgelerinden gelen atık sulara (Tuzla deresi yoluyla) maruz kalmaktadır. Tez çalışma alanını oluşturan bu bölgenin sedimentlerinde endokrin bozucuların önemli üyelerinden ftalat esterleri ve BF-A'nın kalitatif ve kantitatif tayinine ait yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Dolayısı ile tez konusu; söz konusu kirleticiler için bölgeye ait temel veri setinin oluşturulmasında, çevreye olan etkisinin değerlendirilmesi ve önlemlerinin alınmasına katkı sağlayacak olması açısından önem arz etmektedir.

Tuzla tersaneler bölgesine ait ftalat esterleri ve bisfenol-A verileri, Dünyada farklı bölgelere ait yüzey sedimentlerinde tespit edilen esterler ve bisfenol-A miktarlarıyla karşılaştırılmıştır (Tablo 24-26).

4.1. Ftalat esteleri:

4.1.1. Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerinde tespit edilen BBP, DBP, DEP ve DEHP'in varlığının ve mobilitesinin değerlendirilmesi

Tuzla tersaneler bölgesinde tespit edilen toplam dört ftalat ester miktarı 886,39-10047,26 ng/g, (ka) arasında değişmektedir (Tablo 17). Yangtze nehri ve Doğu Çin denizi (Çin), Basra körfezi (İran), Changjiang haliç bölgesi (Çin), Bohai denizi (Çin), Sarı deniz kıyı plaj alanı (Çin), Cross nehir deltası (Nijerya), Kuzey denizi (Hollanda), Kaohsiung limanı (Tayvan, 2017) ve Izmit Rafineri (Türkiye) bölgesinde tespit edilen toplam ftalat ester miktarlarından daha düşüktür (Tablo 24). Çalışmamızda elde edilen FEs konsantrasyonları, Pradu koyu (Tayland), Cochin tropikal halici (Hindistan), Pearl nehir deltası (Çin), Shuwaikh limanı (Kuveyt), Adyar ve Cooum nehir ağızı (Hindistan), Kaohsiung limanı (Tayvan, 2013),

Mumbai nehir ağzı (Hindistan), Gdańsk Körfezi, Szczecin Lagünü (Güney Baltık), Hazar Denizi kıyısındaki Anzali Sulak Alanları (İran) konsantrasyonlarından ise daha yüksektir. Pearl nehri deltası (Çin; 2019,2016) ile karşılaştırılabilir düzeyde tespit edilmiştir.

Tablo 24. Dünyanın farklı bölgelerindeki yüzey sedimentlerinde araştırması yapılan toplam flalat ester miktarları (ng/g, ka.)

Bölge	Toplam FEs (ng/g, ka)	Kaynaklar
Yangtze nehri ve Doğu Çin denizi (Çin)	165-48300	Zhang ve diğ. (2020)
Doğu Çin denizi (Çin)	1649-8451,5	Zhao ve diğ. (2020)
Basra körfezi (İran)	4260-94010	Arfaeina ve diğ. (2019)
Adyar nehir ağzı ve Cooum nehir ağzı (Hindistan)	51,8-1796 28,1-857	Mukhopadhyay ve diğ. (2020)
Pradu koyu (Tayland)	800-1650	Malem ve diğ. (2019)
Pearl nehri deltası (Çin)	795-11800	Cheng ve diğ. (2019)
Gdańsk Körfezi (Güney Baltık) Szczecin Lagünü (Güney Baltık)	38-228 494-807	Lubecki ve diğ. (2019)
Cochin tropikal halici (Hindistan)	1402-3121	Ramzi ve diğ. (2018)
Bohai denizi ve Sarı deniz kıyı plajları (Çin)	1240-15800	Zhang ve diğ. (2018b)
Pearl nehir deltası (Çin)	2150-5340	Zhao ve diğ. (2018)
Changjiang halici (Çin)	480-29940	Zhang ve diğ. (2018a)
Shuwaikh limanı (Kuveyt)	15,722-2145	Saeed ve diğ. (2017)
Kaohsiung limanı (Tayvan)	11,454-8713	Chen ve diğ. (2017)
Mumbai nehir ağzı (Hindistan)	364,8-914,2	Tiwari ve diğ. (2016)
Pearl nehir halici (Çin)	880-13600	Li ve diğ. (2016)
Kaveri nehri ve deltası (Hindistan)	1,44-2	Selvaraj ve diğ. (2015)
Tüpraş rafineri liman içi (Türkiye)	1300-506800	Esmâ Sultan Küçük (2015)
Hazar Denizi kıyısındaki Anzali Sulak Alanları (İran)	370-62140	Hassanzadeh ve diğ. (2014)
Cross nehir deltası (Nijerya)	160-86760	Orok ve diğ. (2014)
Kaohsiung limanı (Tayvan)	400-34800	Chen ve diğ. (2013)
False Creek limanı (Kanada)	4-2100	Mackintosh diğ. (2006)
Kuzey denizi (Hollanda)	689-22595	Vethaak ve diğ. (2005)
Tuzla tersaneler bölgesi (Türkiye)	886,39-10047,26	Bu çalışma

Tuzla tersaneler bölgesi gemi onarım bakım söküm inşa ve yan sanayi işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklar sintine suları, balast suları ve evsel nitelikli atık sular, işletme aşamasında çalışan personelin evsel atık suları direkt olarak; deri, boya, kimya ve mermer

organize sanayi tesislerinin atık suları da Tuzla deresi (Umur dere) yolu ile denizel ekosisteme giriş yapmaktadır.

Genel olarak, Tuzla deresi çıkışı yakınında bulunan istasyonların (TZ_{1,2,4,5,9}) tane boyutunun yüksek olduğu, liman içlerine doğru gidildikçe tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir. Maddelerin tutunmasına uygun alan oluşturduğu için küçük tane boyutu çok önemlidir. Antropojenik kaynaklı deniz ekosistemine ulaşan FE'ler ince tane boyutunda absorbe olmaktadır. Kil ve silt oranının yüksek olduğu istasyonlarda toplam FE miktarları yüksektir (Liu ve diğerleri, 2014; Zhang ve diğerleri, 2016), özellikle limanın iç kısımlarında bulunan TZ_{21,23,25,27} nolu istasyonlarda yüzde olarak kil tane boyutu baskındır ve bu istasyonlar da toplam FEs miktarının fazla olduğu tespit edilmiştir.

C/N oranlarına göre, bütün örnekleme noktalarında tespit edilen organik madde kaynaklarının karasal kökenli olduğu tespit edilmiştir.

FE'lerinin bazik ortamda daha çabuk hidroliz tepkimeleri anaerobik şartların hakim olduğu ortamlarda gerçekleşmekte ve di-ftalatlar mono-ftalatlara ve ftalik asite hidroliz olmaktadır (Vavilin ve diğerleri, 2005). Mikrobiyal metabolik aktivite güçlü degradasyon sebebidir (Kurane, 1986). Bu durum özellikle yüksek alkil zincirine sahip DEHP'nin daha kolay degradasyona uğramasına sebep olabilmektedir. Örnekleme noktalarında baskın ester tipi olarak DEHP rastlanmamış olmasının nedenlerinden biridir. BBP ve DBP baskın olan ftalat esterleridir. Düşük alkil zincirine sahip oldukları için denizel ekosistemde kolay degradasyona uğramaz ve ortamda birikirler (Chen ve diğerleri, 2013). Chen ve diğerleri, (2013) FE'lerinin karasal girdinin söz konusu olduğu ekosistemlerde özellikle nehir ağızlarına yakın sedimentlerde yüksek miktarda bulunduklarını ifade etmişlerdir. DEP ve DBP, evsel atıkta bulunan baskın FE'lerdir (Koniecki ve diğerleri, 2011) ve çeşitli ev faaliyetlerinden toplam FE'lerin %54'üne kadar katkıda bulunabilir (Deshayes ve diğerleri, 2017). DBP, Tuzla deresinin yakınında bulunan örnekleme noktalarında, toplam ftalat esterleri arasında baskın ester konumundadır (TZ₁ %82; TZ₂ %91; TZ₅ %74 ve TZ_{Ref} %75) (Grafik 2).

FE'lerin hidrolizleri bazik ortamlarda asit ortamına göre daha hızlıdır (Staples, 2003). TZ₂₋₇₋₈₋₉₋₁₄₋₂₈ nolu istasyonlarda pH sekizin altında, diğer istasyonlarda pH sekizin üstündedir. Ortam pH'nın düşmesiyle FE'ler katı bir yüzeye tutunma eğilimi gösterir. Bu istasyonlardaki FE'lerin varlığı bize yüzeye tutunma miktarının arttığı göstermiştir. Bu durum sedimentlerde tespit edilen FE'lerin varlığını açıklamamıza yardımcı diğer bir faktördür.

4.1.2. Tuzla tersaneler bölgesi sediment kalitesi açısından BBP, DBP, DEP ve DEHP'ın ekotoksikolojik risk değerlendirmesi

Sedimanlar, doğrudan toksisite etkisi ile, topluluk yapısının ya da çeşitliliğinin değiştirilmesi yoluyla bentik organizmaları olumsuz etkileyebilir. Evrensel olarak kabul edilmiş sediment kalite kriterleri olmadığından, çeşitli uluslar arası kuruluşlar ve yazarlar tarafından önerilen sayısal sediment kalite yönergeleri, belirli bir kirletici maddenin oluşturduğu ekolojik riskleri değerlendirmek için kullanılmıştır (MacDonald ve diğerleri, 1996). Tuzla tersaneler bölgesi ile ilişkili bentik biyota için, ciddi eko-toksikolojik etkilere neden olabilen ve insan sağlığına etkileri olabilecek FE'ler toksikolojik etkilerin tanımlanmasına yardımcı olur.

DEHP'nin sedimentteki eşik etki düzeyi (TEL) 182 ng/g ve olası etki düzeyi (PEL) olarak 2647 ng/g olarak belirlenmiştir (MacDonald ve diğerleri, 1996). TEL seviyesinin altındaki konsantrasyonlar biota için herhangi bir tehdit oluşturmazken, TEL ve PEL arasındakiler ara sıra tehditlere neden olabilir ve >PEL ise, biota üzerinde ölümcül etkilere sahip olabilmektedir. TZ_{1, 3,20,22} örnekleme noktalarında TEL düzeyi aşıldığı için tehditlere neden olabileceği tespit edilmiştir. Çalışılan bütün örnekleme noktalarında ise PEL düzeyi aşılmamış (Tablo 17) ve biyota üzerinde ölümcül etkilerin olmadığı ifade edilebilir.

DEHP için olması gereken düşük çevresel risk limiti (ERL) 1000 ng/g, taze ağırlık DBP için ise 700 ng/g, yaş ağırlık olarak ifade edilirken (McDonald ve diğerleri, 1996, Van Wezel ve diğerleri, 2000, Liu ve diğerleri, 2014), çalışmamızda hiçbir örnekleme noktasında ERL değerinin üstünde bir konsantrasyonda DEHP tespit edilmemiştir. TZ₁₄ örnekleme noktası dışındaki bütün örnekleme noktalarında DBP için ERL değeri aşılmıştır. DBP'nin miktarının en fazla olduğu; TZ₁ örnekleme noktasında yaklaşık dokuz, TZ₂ ve TZ₁₆ örnekleme noktasında yaklaşık sekiz katına kadar ERL değerinin aşıldığı tespit edilmiştir. Oldukça yüksek olan bu seviye enzim faaliyetlerini azaltarak mikrobiyal toplulukların bileşimlerini ve dolayısı ile su ortamında olumsuz yönde etkileyebilir (Wang ve diğerleri, 2014). Sedimentte ve deniz suyunda birikim sucul organizmalarda da birikime sebep olabilir. Bu birikim gıda zincirinin en üstündeki tüketicilere geçebileceği düşünüldüğünde, insan sağlığında tehdit edebilmektedir.

Verbruggen ve diğerlerinin (2001) çalışmalarında belirttikleri, Maksimum İzin Verilen konsantrasyonlar (MPCs) ve Ekotoksikolojik Ciddi Risk Konsantrasyonları (SRCeco) Tuzla

tersaneler bölgesi ftalat esterlerinin değerleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 25). MPCs değerini DBP, TZ_{5,6,7,9,14,26} örnekleme noktaları hariç, BBP ise TZ_{1-6,9,11,12,14}, ref örnekleme noktaları hariç bütün istasyonlarda aşmıştır.

Toplam ftalat esterleri değerlendirildiğinde, tüm istasyonlarda (TZ_{6,14} nolu istasyonları hariç) maksimum izin verilen konsantrasyon değerini aşmıştır. Bununla birlikte hiçbir istasyonda DEP, DBP, BBP ve DEHP için SRCeco değeri aşılmamıştır. Bu çalışmamız için Σ FES miktarı ekotoksikolojik risk olarak değerlendirilmemekle beraber maksimum izin verilen konsantrasyonun oldukça üstündedir ve deniz ortamı için potansiyel çevresel etkilere sahip olabileceğini göstermektedir.

Tablo 25. DEP, DBP, BBP, DEHP ve toplam ftalat esterlerin ekotoksikolojik ciddi risk ve maksimum izin verilen konsantrasyonları (SRCeco ve MPCs; Verbruggen ve diğerleri, 2001; Ramzi ve diğerleri, 2018)

Ekotoksikolojik Risk Parametreleri	DEP ng/g	DBP ng/g	BBP ng/g	DEHP ng/g	Toplam FEs ng/g
SRCeco	580000	36000	48000	10000	57000
MPCs	94000	2100	1400	1000	1400
	Tuzla Liman bölgesi örnekleme noktalarında ekotoksikolojik risk durumu				
>SRCeco	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
>MPCs	Yok	TZ _{1-4,8,10,11,13,15-25,27-ref}	TZ _{7,8,10,13,15-28}	Yok	TZ _{1-5,7-13,15-ref}

MPCs; Maksimum izin verilen konsantrasyonlar
SRCeco; Ekotoksikolojik ciddi risk konsantrasyonu

Ekotoksikolojide kullanılan ortalama öldürücü konsantrasyon (LC₅₀) ve ortalama öldürücü doz (LD₅₀), sucul sistem canlılarında akut toksisiteyi belirlemede kullanılır. Çevre Koruma Konseyi'nin (Kanada) raporuna göre, ftalatların LC₅₀ değerleri, ay balığında, kedi balığında ve sarı tatlı su levreğinde 96 saatte 0,35 ile 3,96 mg/L arasında değişmektedir. Terzi'nin (2016) yapmış olduğu çalışmada ftalat esterlerine maruz bırakılan zebra balığı larvalarının % 50'sini öldüren letal konsantrasyonun 0-150 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda DOP için 54,02 mg/L olduğunu ifade edilmiştir. Terzi (2016) ftalat

maruziyetinden dolayı zebra balığı larvasında besin keselerinde birikim oluştuğunu, metabolik aktivitenin bozulduğunu ve larvaların morfolojik yapısının değiştiğini ifade etmiştir. Ftalatların lipaz ve esteraz enzimleri ile metabolitlerine dönüştükleri ve bu metabolitlerin ana bileşikten daha toksik olduğu bilinmektedir. DEHP'in metaboliti olan mono (2-etil) hekzilftalat (MEHP) daha toksiktir ve hücre yapısını bozmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda endokrin bozucuların hücrede yarattığı oksidatif stres birçok hastalığın temelini oluşturmakta akuatik canlılardan insana kadar vücutta birçok organ ve organ sistemlerini etkilemektedir. Hücrede meydana gelen oksidatif stres protein yapısının bozulmasına, iyon kaybına ve hücre zar yapısının bozulmasına ve DNA zincir kırıklarına neden olmaktadır. Watanuki ve diğerlerinin (2003), yaptığı çalışmada DBP ile DEHP'ye maruz bırakılan sazan balığı makrofajlarında nitrik oksit üretiminin arttığını ve DEHP'in ise sazan balığı böbreğinde fagositik aktivitenin artmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir (Watanuki ve diğerleri, 2003). Chen (2020) ve diğerleri erkek zebra balıklarının DBP ve DiBP'ye maruz kalması sonucunda üremeye ilgili sinyal yollarının engellenebileceği, spermatogenezin bozabileceği ve erkek üreme toksisitesini ortaya çıkarabileceğini belirtmişlerdir. Venturelli ve diğerleri de (2019) FE'ler ve diğer endokrin bozucu maddelerin canlılarda lipid metabolizmasını ve insülin duyarlılığının kontrolünde yer alan (peroksizom proliferatör ile aktive edilmiş reseptörler) reseptörlerin önemli hedefleri olduğu söylemişlerdir (Venturelli ve diğerleri, 2019). Tuzla tersaneler bölgesinde, ftalat esterlerine uzun süre maruz kalan bentik türlerde ve diğer deniz canlılarında ekotoksikolojik risk oluşmasının bekleneceği açıktır.

FE'leri Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC)'de kanserojen, mutajen ve endokrin bozucu kimyasal maddeler kirletici gruplarında, REACH tüzüğünde yüksek önem arz eden maddeler grubunda, OSPAR komisyonu öncelikli olarak tedbir alınması gereken kimyasallar grubunda bulunmaktadır. Avrupa Birliği, REACH Tüzüğü Ek XVII'nin 51. girişini değiştiren 2018/2005 sayılı Yönetmeliği 17 Aralık 2018'de kabul etmiş ve DEHP, DBP, BBP oyuncaklarda ve çocuk ürünlerinde kısıtlamıştır. Ülkemizde, Çevre ve Orman Bakanlığı tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğinde daha az tehlikeli maddeler bölümü Ek-2'de (76/464/AB) sadece ftalat esterlerden DEHP'i almıştır. Diğer ftalat esterlerine ait kısıtlayıcı herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

4.2. Bisfenol-A.

4.2.1. *Tuzla tersaneler bölgesi sedimentlerindeki bisfenol-A'nın varlığı ve mobilitesinin değerlendirilmesi*

Bu çalışmada tespit edilen bisfenol-A miktarı, Hormozgan Basra Körfezi (İran), Anzali Sulak alanı (İran), Adyar ve Cooum Nehir Ağızları (Hindistan), Xiaoqing Nehir Halici (Çin), Güney Baltık Denizi, Kaohsiung Limanı (Tayvan), Sacca di Goro Kıyıları (İtalya), Doğu Çin Denizi İç Şelfi (Çin), Sarı Deniz (Çin), Hooghly nehri halici (Hindistan), Daliao Nehir Halici (Çin), Pearl Nehri Deltası (Çin), Anzali Sulak alanı (İran)'nında tespit edilmiş olan ka miktarlarından daha az, Romagna bölgesi (Kuzey İtalya), Gdansk körfezi (Polonya), Kaštela körfezi (Adriatik Denizi), Dianchi gölü ve nehir halici (Çin), Thermaikos körfezi (Yunanistan), Doğu Çin denizi (Çin), Mumbai Nehir Ağzı (Hindistan), Baren denizi (Norveç), Yeongil körfezi (Güney Kore), Gdańsk Körfezi (Güney Baltık), Okinawa ve Ishigaki adaları (Japonya)ve Masan körfezi (Kore)'inde ise tespit edilmiş miktarlardan daha yüksektir. Auckland nehir ağzı (Yeni Zellanda) ve Atlantik kıyısı-Endülüs (İspanya) de bulunanlar ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

BF-A nispeten yüksek hidrofobik olmasından ($\log K_{ow}=3.18$) (Huang ve diğerleri, 2019; Česen ve diğerleri, 2018) dolayı organik maddeye emilme ve sedimentte birikme eğilimindedir. (Chen ve diğerleri, 2018). BF-A, sedimentte 70 güne kadar stabil kalır (Corrales ve diğerleri, 2015). Bu nedenle sedimentler ortamın kirlilik kaynağı (Robinson ve diğerleri, 2017) için oldukça önemli belirteçlerdir. TZ₂₂₋₂₃ nolu istasyonlar da (119,87-124,62 ng/g, ka) en yüksek değerde tespit edilen BF-A, redoks potansiyeli aralıklarına göre, Fe⁺³ ü kullanan anaerob fakültatif mikrobiyal aktiviteden etkilenmektedir (DeLaune ve Reddy, 2005). Anaerobik karakterdeki sedimanlarda, BF-A mikrobiyal degradasyonunun, aerobik olan sedimanlardan çok daha yavaş olması beklenir (Kang ve Kondo, 2002a). Liman içi sedimentleri tamamen anaerobik koşullar altındadır ve ince tane boyutuna sahiptir. Elde edilen verilerde, BF-A liman içi istasyonlarda daha fazla yoğunluğa sahip olmasının temel nedenlerinden biri de ince tane boyutunda (silt +kil) absorbe olmasıdır. Liman içindeki işletme faaliyetlerin yoğunluğuna bağlı olarak atık suların denizel ekosisteme ulaşması (Huang ve diğerleri, 2012) ve kısmen su sirkülasyonunun az olması da BF-A'nın liman içindeki örnekleme noktalarında yüksek konsantrasyonda tespit edilmesinin nedenlerindendir.

Tablo 26. Dünyada farklı bölgelerin yüzey sedimentlerine ait bisfenol-A miktarları

Bölge	BF-A (ng/g, ka)	Kaynaklar
Hormozgan Basra körfezi (İran)	94,64-1595,04	Jahromi ve diğ. (2020)
Adyar nehir ağızı ve Cooum nehir ağızı (Hindistan)	10.70-2026 7,58-1398	Mukhopadhyay ve diğ. (2020)
Xiaoqing nehir halici (Çin)	1,16-253	Zhaoya ve diğ. (2019)
Hooghly nehri halici (Hindistan)	2-422	Chakraborty ve diğ. (2019)
Gdańsk Körfezi (Güney Baltık)	1-32	Lubecki ve diğ. (2019)
Romagna bölgesi (Kuzey İtalya)	Max 25	Emanuela ve diğ. (2018)
Klang nehri haliçi (Malezya)	8.50-16.84	Omar ve diğ. (2018)
Atlantik kıyısı-Endülüs (İspanya)	Max 127,6	Pintado-Herrera ve diğ. (2017)
Güney Baltık denizi	2,7-1001	Ruczka Ska ve diğ. (2016)
Mumbai nehir ağızı (Hindistan)	16,3-35,79	Tiwari ve diğ. (2016)
Gdansk körfezi (Polonya)	5,73-11,26	Staniszewska ve diğ. (2015)
Kaohsiung limanı (Tayvan)	18-27882	Dong ve diğ. (2015)
Kaştela körfezi-Adriatik Denizi (Hırvatistan)	5,32-15,52	Andelik ve diğ. (2015)
Sacca di Goro kıyıları (İtalya)	326-424	Casatta ve diğ. (2015)
Doğu Çin denizi iç şelfi (Çin)	31,3-1423,7	Duan ve diğ. (2014)
Sarı deniz (Çin)	349,5-1642,8	Duan ve diğ. (2014)
Auckland nehir ağızı (Yeni Zelanda)	50-145	Stewart ve diğ. (2014)
Dianchi gölü ve nehir halici (Çin)	2-18	Wang ve diğ. (2013)
Daliao nehir halici (Çin)	1,5-456	Li ve diğ. (2013)
Anzali sulak alanı (İran)	1,0-671	Mortazavi ve diğ. (2012)
Thermaikos körfezi (Yunanistan)	7,2-39	Arditsoglou ve diğ. (2012)
Tokyo körfezi (Japonya)	1,88-2,30	Liao ve diğ. (2012)
Pearl Nehri deltası (Çin)	1,7-430	Gong ve diğ. (2011)
Doğu Çin denizi (Çin)	0,72-13,2	Haiyan ve diğ. (2010)
Changjiang nehri halici ve Doğu Çin denizi (Çin)	1,56-35,8	Bian ve diğ. (2010)
Halifax limanı (Kanada)	Max 9,5	Robinson ve diğ. (2009)
Baren denizi (Norveç)	2,3-10,2	Bakke ve diğ. (2008)
Yeongil körfezi (Güney Kore)	12,3-38,6	Koh ve diğ. (2006)
Okinawa ve Ishigaki adaları (Japonya)	0,5-13	Kawahata ve diğ. (2004)
Venedik lagünü, İtalya	2-118	Kawahata ve diğ. (2004)
Masan körfezi (Kore)	2,70-50,3	Khim ve diğ. (1999)
Tuzla tersaneler bölgesi (Türkiye)	12,32-124,6	Bu çalışma

4.2.2. Tuzla tersaneler bölgesi sediment kalitesi açısından bisfenol-A'nın ekotoksikolojik risk değerlendirmesi

Sucul ekosistemlerde ekolojik riski değerlendirmek için, ekotoksisite risk katsayısı (RQ), risk katsayısı (HQ), eşik etki konsantrasyonu (ERL), olası etki konsantrasyonu (ERM), biyokonsantrasyon faktörü (BCF), biyoakümülyasyon faktörü (BAF) ve biota-sediment birikim faktörü (BSAF) kullanılan önemli parametrelerdir. Bu parametreler, ilgilenilen organizmanın trofik seviyesi ve yaşam öyküsü ile ortam suyu ve tortulardaki kimyasalın biyo yararlanımına bağlı olarak ekosistemler ve türler arasında farklılık gösterir. Bentik organizmaların farklı taksonları için standartlaştırılmış kılavuzlarının kullanılması, toksisite testi sonuçlarının güvenilirliği açısından güvence sağlar (Staples, 2015). Bentik organizmalar için geçerli toksisite verileri, iyi tasarlanmış izleme programlarından ölçülen sediman konsantrasyonları ile birlikte, sedimanlarda birikebilecek diğer maddeler için risk değerlendirmesinin temelini sağlayabilir. USEPA tarafından ekolojik risk değerlendirmesi için kılavuzlar, bir kimyasalın çevresel konsantrasyonunun ekolojik güvenlik eşiğini (yani seçilen temsilci için öngörülen etkisiz konsantrasyonu) aşp aşmadığını belirleyerek bir kimyasalın ekotoksikolojik riskinin ölçülmesini önermiştir (USEPA; 1998, 2017). Ancak şu ana kadar sediment için BF-A' ya ait literatürde bildirilmiş ERL ve ERM değerleri mevcut değildir. Genellikle yapılan çalışmalar HQ ve RQ'lar bir araya getirerek, sucul organizmalar için potansiyel risk alanlarının tanımlanmasına yoluna gidilmiştir.

BF-A ile ilgili şimdiye kadar sedimanlar için oluşturulan herhangi bir düzenlemede mevcut değildir. Oldukça sınırlı bir veri setine dayalı olsa bile, Avrupa Birliği teorik olarak organizmalar üzerinde hiçbir olumsuz etkinin tespit edilmediği maksimum konsantrasyon (PNECsed) kavramını kullanmaktadır (AB, 2010). BF-A için sedimanlardaki teorik tahmini etkisiz konsantrasyonu (PNECsed), 63 ng/g, ka olarak belirlenmiştir (AB, 2010; Pignotti ve diğerleri, 2018; Lubecki ve diğ. 2019).

Tuzla Liman TZ_{19,21-25,27,28} nolu istasyonlarında (>63 ng/g) teorik etkisiz konsantrasyon değeri aşılmıştır (Tablo 18). Limanın iç kısmında bulunan ince tane boyutunun hakim olduğu istasyonlardır. TZ_{23,22} nolu istasyonlarda yaklaşık olarak teorik etkisiz konsantrasyon değerinin iki katı olan BF-A miktarı için kritik seviyeye ulaşmıştır. PNECsed değeri suda yaşayan organizmalar için üretilmiş bir değerdir. Bentik canlılar için canlıların üzerinde

toksosite testi uygulayarak bu değerlerin revize edilmesi literatür çalışmalarında tavsiye edilmiştir (Pignotti, 2018).

BF-A'nın toksisitesi biyota için bir tehdit oluşturmaktadır. BF-A'ya maruz kalma, suda yaşayan organizmalarda östrojen seviyelerinin artmasına ve gelişimsel ve üreme bozukluklarına yol açabilmektedir (Lubecki ve diğ. (2019). Sedimanların ekotoksikolojik durumunu değerlendirmek için, bu çalışmada ölçülen BF-A seviyeleri sediman kalitesi kılavuzlarında bulunan risk katsayısı (HQ) kullanılarak değerlendirilmiştir. HQ değeri, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. $HQ = C/PNEC$; C sedimentte tespit edilen BF-A miktarı, PNEC ise tahmin edilen, etkisiz konsantrasyonu ifade eder. BF-A için önerilen PNEC değeri 63 ng/g. ka'tır (AB, 2010; Pintado-Herrera ve diğerleri, 2017; Lubecki ve diğerleri, 2019) (Tablo 27). Çalışmamızda yapılan risk değerlendirmesine göre TZ_{3,5-18,20,26,ref} örnekleme noktalarında HQ katsayısı $0,1 \leq HQ < 1$ şeklindedir. Denizel ekosistem için orta derecede potansiyel etki söz konusudur. TZ_{19,21-25,27,28} örnekleme noktalarında ise HQ katsayısı $1 \leq HQ < 10$ şeklindedir. BF-A denizel ekosistem için önemli yüksek risk oluşturmaktadır. Denizel ekosistem için önemli potansiyel yan etkileri ortaya çıkabilecektir. BF-A için yüksek risk içeren örnekleme noktaları limanın iç kısmında bulunan, kısmen su sirkülasyonunun olmadığı, ince tane boyutunun hakim olduğu, gemi işletme, ürün kullanım faaliyetleri, kanalizasyon atık suları ile ilişkili kirliliklerden bahsetmek mümkündür.

Tablo 27. Tuzla liman sedimentinde belirlenen BF-A konsantrasyonlarının (HQ ng/g, ka) ekotoksikolojik risk konsantrasyonları ile karşılaştırılması (Pintado-Herrera ve diğerleri, 2017; Lubecki ve diğerleri, 2019; Chakraborty ve diğerleri, 2019)

HQ değerleri	HQ<0,1 Düşük risk	$0,1 \leq HQ < 1$ Orta risk	$1 \leq HQ < 10$ Yüksek risk
Tuzla Liman bölgesi örnekleme noktalarında ekotoksikolojik risk durumu			
İst. Adı	TZ _{1,2,4}	TZ _{3,5-18,20,26,ref}	TZ _{19,21-25,27,28}

HQ=Risk katsayısı

Sedimentler, radyoaktif, toksik, endokrin bozucu maddelerin transferinde başlangıç noktasını oluştururlar. Staples ve diğerlerinin (2015), BF-A'nın sedimentte yaşayan bentik organizmalar üzerindeki etkilerinin karakterize edilmesi konulu çalışmalarında, farklı taksonlar için

standartlaştırılmış kılavuzların kullanılması, toksisite testi sonuçlarının güvenilirliği açısından önemli olduğunu, risk değerlendirmeleri için temel sağladığını belirtmişlerdir (Staples ve diğerleri, 2015). BF-A için, balıklar, amfibiler, planktonlar, bentoslar, yumuşakçalar, ilkel süngerler, hidra, algler ve suda yaşayan makrofitler dahil olmak üzere bazı deniz taksonları için kronik sucul toksisite verileri bulunmaktadır (Mortazavi ve diğerleri, 2012; Robinson ve diğerleri, 2017; Liao ve diğerleri, 2012; Mihaich ve diğerleri, 2017; Staples ve diğerleri, 2015). Sucul organizmalar, sentetik organik kirleticileri temel olarak kendilerini çevreleyen sudan ve beslenme yoluyla alırlar. Bentik ekosistemlerde, bu kirleticilerin tortu yoluyla alınması ek bir yoldur. Ülkemizde BF-A'nın doğrudan sedimentteki maruziyeti yoluyla bentik sistem ve organizmalar üzerindeki kronik toksisitesini ölçen literature geçmiş bir çalışma yoktur. BF-A'nın su ve sedimetteki degradasyon hızı, özellikleri ve endokrin yıkıcı bir bileşik olarak potansiyel etkisi göz önüne alındığında, BF-A Deniz Stratejisi Çerçeve Direktifi, REACH tüzüğü, OSPAR komisyonu ve Su Çerçeve Direktifi tarafından öncelikli maddeler listesine dahil edilmiştir. Fakat, ülkemizde sedimanda birikimi ile ilgili bir kısıtlama yoktur. Bu çalışmada sunulan veriler, Tuzla tersaneler bölgesinde BF-A'nın sedimandaki kalitatif ve kantitatif durumu hakkında ilk temel veri setini oluşturmaktadır.

ÖNERİLER

İnsan ve çevre sağlığı açısından ftalat esterleri ve BF-A'nın alıcı ortamdaki dağılım, taşınım, kalıcılık, hidrolizi, biyolojik bozulma çeşitliliklerinin açıklanabilmesi, ekotoksikolojik çalışmalara ışık tutması açısından sürekli izlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada elde edilen Tuzla liman bölgesine ait veriler, çalışmalar için temel teşkil etmekle beraber diğer limanlar ve benzeri kıyı bölgeleri içinde izleme çalışmaları programlanmalıdır. FE ve BF-A'nın bentik organizmalar üzerindeki toksisite etkilerini değerlendirmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Tuzla tersaneler bölgesi, FE ve BF-A'ya deri, boya, kimya, mermer, organize sanayinin atık sularını taşıyan tuzla deresi yoluyla maruz kalmaktadır. Derenin meydana getirdiği kirliliği iyileştirmek ve endokrin bozucuların ekolojik çevreye zarar vermesinden kaçınmak, sedimanlarında bulunan FE'leri ve BF-A'yı kontrol etmek için bütünleşik kıyı ve deniz izleme programının bileşenleri ve beklenen bilgi ve çıkarım hedefli olarak oluşturulan limanların operasyonlarında, yerel yönetim, ulusal

mevzuat, uluslararası anlaşma yükümlölüklerinin yerine getirilmesi, ekosistem tabanlı yönetim ve bütünleşik kıyı alanları yönetimi gibi çeşitli konularda ekosistem tabanlı yönetim stratejilerinin uygulanması gerekmektedir.

Kamu kurum ve kuruluşların, yerel yönetimlerin (belediyeler ve çevre kuruluşların) acil müdahale planlarını uygulayabilmesi için, kirleticilerin son durumlarını veren çevre etki değerlendirme raporları oluşturulmalıdır.

Ülkemizde, Çevre ve Orman Bakanlığı Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğinde daha az tehlikeli maddeler bölümü Ek-2’de (76/464/AB) sadece ftalat esterlerden DEHP’i almıştır. Diğer ftalat esterlerine ait kısıtlayıcı herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Dolayısı ile, DEP, DBP, BBP ve BF-A’nın da bir an önce tehlikeli maddeler grubuna alınması önerilir.

KAYNAKLAR

- AB (2010). 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol A). Part 1 Environment. European Union Risk Assessment Report. EUR-24588-EN Joint Research Center, Institute of Health and Consumer Production. <https://echa.europa.eu/documents/10162/d1d9e186-4385-4595-b6cb-5a1a7a160f07>.
- Adams, W.J., Gregory, R., Robillard, K.A., Gorsuch, J.W. (1995). Summary of the Acute Toxicity of 14 Phthalate Esters to Representative Aquatic Organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 14, Pages 1569-1574.
- Adeogun, A.O., Ibor, O.R., Omogbemi, E.D., Chukwuka, A.V., Adegbola, R.A., Adewuyi, G. A., Arukwe, A. (2015). Environmental occurrence and biota concentration of phthalate esters in Epe and Lagos Lagoons, Nigeria. *Marine Environmental Research*, Volume 108, July 2015, Pages 24-32.
- Andelic, I., Matijevic, S., Ujevic, I. (2015). Preliminary investigation of Bisphenol-A in sediments and suspended matter in Kastela Bay (Adriatic Sea, Croatia). *Acta Adriatica*, 56(2): 259–268. Arvanitoyannis ve Bosnea.
- Arfaeina, H., Fazlzadeh, M., Taghizadeh, F., Saeedi, R., Spitz, J., Dobaradaran, S. (2019). Phthalate acid esters (PAEs) accumulation in coastal sediments from regions with different land use configuration along the Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 169, March 2019, Pages 496-506.
- Arslan, C.O., Parlak, H., Karaaslan, M.A., Boyacıoğlu, M., Nalbantlar, B. (2017). Cytotoxic and Cytogenetic Effects of Bisphenol-A in *Mytilus Galloprovincialis* (Lamarck 1819). *Yunus Research Bulletin* 2017 (1):93-101. Faculty of Fisheries, Ege university, 35100 Bornova, İzmir, Turkey.
- Arslan, C.O, Parlak, H., (2008). Effects of bisphenol A on the embryonic development of sea urchin (*Paracentrotus lividus*). *Environ Toxicol* 2008 Jun;23(3):387-92. doi:10.1002/tox.20349.
- Arvanitoyannis, I.S., Bosnea, L. (2004). Migration of substances from food packaging materials to foods. *Crit Rev Food Sci*, 44, 63-76.
- Alexander, H.C., Dill, D.C., Smith, L.W., Guiney, P.D., Dorn, P. (1988). Bisphenol-A acute aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 7:19-26.
- Avramidis, P., Nikolaou, K., Bekiaris, V. (2015). Total Organic Carbon and Total Nitrogen in Sediments and Soils: A Comparison of the Wet Oxidation–Titration Method with the Combustion-Infrared Method. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 4:425–430. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.059.
- Bamai, Y.A., Shibata, E., Saito, I., Araki, A., Kanazawa, A., Morimoto, K., Nakayama, K., Tanaka, M., Takigawa, T., Yoshimura, T., Chikara, H., Saijo, Y., Kishi, R. (2014). Exposure to house dust phthalates in relation to asthma and allergies in both children and adults. *Science of the Total Environment*, 485, 153-163. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.059.
- Bakke, T., Boitsov, S., Brevik, E.M., Gabrielsen, G.W., Green, N., Helgason, L.B., Klungsoyr, J., Leknes, H., Miljeteig, C., Mage, A., Rolfsnes, B.E., Savinova, T., Schlabach, M., Skaare, B.B., Valdersnes, S. (2008): Mapping selected organic contaminants in the Barents Sea 2007 (TA-2400/2008). NIVA Project no: O-28054, NIVA Report no: 5589-2008.

- Bijker, W.E., Hughes, T.P., Pinch, T. (1993). The social construction of technological systems. *New Directions in the Sociology and History of Technology*, Cambridge, Published by: The MIT Press, Pages: 472. <https://www.jstor.org/stable/j.ctt5vjrsq>.
- Bian, H.Y., Li, Z.Y., Liu, P., Pan, J.F. (2010). Spatial distribution and deposition history of nonylphenol and bisphenol A in sediments from the Changjiang River (Yangtze River) Estuary and its adjacent East China Sea. *Acta Oceanol. Sin.* 2010, Volume. 29, No. 5, Pages 44-51. DOI: 10.1007/s13131-010-0062-7.
- Bloom, M.S., Mok, L.E., Fujimoto, V.Y. (2016). Bisphenol-A and ovarian steroidogenesis. *Fertility and Sterility*: Volume 106, Issue 4, Pages 857-863. doi: 10.1016/j.fertnstert.2016.08.021.
- Carlstedt, F., Jönsson, B.A.G., Bornehag, C.G. (2013). PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air*: Volume 23, Issue 1 page. 32-39. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2012.00788>.
- Casatta, N., Mascolo, G., Roscioli, C., Viganò, L. (2015). Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams. *Elsevier: Science of The Total Environment*, Volume 511, 1 April 2015, Pages 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.051>.
- Chakraborty, P., Mukhopadhyay, M., Sampath, S., Ramaswamy, B.R., Katsoyiannis, A., Cincinelli, A., Snow, D. (2019). Organic micropollutants in the surface riverine sediment along the lower stretch of the transboundary river Ganga: Occurrences, sources and ecological risk assessment. *Elsevier: Environmental Pollution*, Volume 249, June 2019, Pages 1071-1080. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.115>.
- Chang, B.V., Liao, C.S., Yuan, S.Y. (2005). Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan. *Chemosphere*, Volume 58, Issue 11, March 2005, Pages 1601-1607.
- Chen, H., Yang, L. (2020). The reproductive toxicity and potential mechanisms of combined exposure to dibutyl phthalate and diisobutyl phthalate in male zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, Volume 258, November 2020, 127238.
- Chen, Q., Lan, Y., Shi, J., Liu, W., Zhu, B., Sun, D., Duan, S. (2019). Levels of NP and BPA in the Pearl River Estuary, China: Fluctuations with Country Policy Changes over the Past 40 Years. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019: Volume 16, Issue 21, Oct 24 2019. doi: 10.3390/ijerph16214100.
- Chen, W.; Pan, S.; Cheng, H.; Sweetman, A.J.; Zhang, H.; Jones, K.C. (2018). Diffusive gradients in thin-films (DGT) for in situ sampling of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) in waters. *Elsevier: Water Research*, Volume 137, 15 June 2018, Pages 211-219.
- Chen, X., Chen, M., Xu, B., Tang, R., Han, X., Qin, Y., Xu, B., Hang, B., Mao, Z., Huo, W., Xia, Y., Xu, Z., Wang, X. (2013). Parental phenols exposure and spontaneous abortion in Chinese population residing in the middle and lower reaches of the Yangtze River. *Elsevier, Chemosphere*, Volume 93, Issue 2, September 2013, Pages 217-222.
- Chen, C.F., Chen, C.W., Ju, Y.R., Dong, C.D. (2017). Determination and assessment of Phthalate Esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Elsevier, Marine Pollution Bulletin*. Volume 124, Issue 2, 30 November 2017, Pages 767-774 DOI:10.1016/j.marpol.bul.2016.11.064 PMID: 28007384.
- Cheng, Z., Liu, J.B., Gao, M., Shi, G.Z., Fu, X.J., Cai, P., Lv, Y.F., Guo, Z.B., Shan, C.Q., Yang, Z.B., Xu, X.X., Xian, J.R., Yang, Y.X., Li, K.B., Nie, X.P. (2019). Occurrence

- and Distribution of Phthalate Esters in Freshwater Aquaculture Fish Ponds in Pearl River Delta, China. Elsevier, Environmental Pollution, Volume 245, February 2019, Pages 883-888. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.085>.
- Cousins, I.T., Staples, C.A., Klečka, G.M., Mackay, D. (2002). Multimedia Assessment of the Environmental Fate of Bisphenol-A. Human and Ecological Risk Assessment International journal, Volume 8, Issue 5, Pages 1107-1135. ages 1107-1135 | Received 14 Jul 2006. <https://doi.org/10.1080/1080-700291905846>.
- Corrales, J., Kristofco, L.A., Steele, W.B., Yates, B.S., Breed, C.S., Williams, E.S., Brooks, B.W. (2015). Global Assessment of Bisphenol-A in the Environment: Review and Analysis of its Occurrence and Bioaccumulation. Sage Journals, Dose Response, 13(3),1559325815598308. doi:10.1177/1559325815598308.
- Çiftçi, D.İ. (2012). Evsel Katı atık ve arıtma çamurlarındaki ftalatların anaerobik arıtılabilirliği. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üni.s.189.
- Das, M.T., Kumar, S., Ghosh, P., Shah, G., Malyan, S.K., Bajar, S., Shekhar, Thakure, I., Singhf, L. (2021). Remediation strategies for mitigation of phthalate pollution: Challenges and future perspectives. Journal of Hazardous Materials, Volume 409, 5 May 2021, 124496. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124496>.
- Delaune, R.D., Reddy, K.R. (2005). Redox Potential in Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier, Academic Press. pp.366-371.
- Derelioglu, Ş.S., Gürbüz, T., Okay, I.F. (2017). Atatürk Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Erzurum Restoratif Materyallerde Bisfenol-A Salımı: Bir Literatür Derlemesi Türkiye Klinikleri J Pediatr Dent-Special Topics 2017;3(3):181-93.
- Denoncourt, J.M., Wallace, J.S., Solla, S.R., Langlois, S.V. (2016) Influence of Lipophilicity on the Toxicity of Bisphenol A and Phthalates to Aquatic Organisms. Bull Environ Contam Toxicol 2016 Jul;97(1):4-10. doi: 10.1007/s00128-016-1812-9. Epub 2016 May 12.
- Deshayes, S., Eudes, V., Bigourie, M., Droguet, C., Moilleron, R. (2017). Alkylphenol and phthalate contamination of all sources of greywater from French households. Science of the Total Environment, 599, 883–890.
- Dong, C.D., Chen, C.W., Chen, C.F. (2015). Seasonal and spatial distribution of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in the sediment of Kaohsiung Harbor, Taiwan. Chemosphere 2015, 134, 588–597.
- Duan, X.Y., Li, Y.X., Li, X.G., Zhang, D.H., Gao, Y. (2014). Alkylphenols in surface sediments of the Yellow Sea and East China Sea inner shelf: Occurrence, distribution and fate. Chemosphere 2014, 107, 265–273.
- Durmaz, E., Koçer, G. (2013). Çevresel bir endokrin bozucu: Bisfenol-A ve toksik etkilerinin değerlendirilmesi. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi. Ekim-Aralık 2013, Vol. 56 Issue 4, p192-199. 8p.
- Emanuela, P., Enrico, D. (2018). Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy). J. Geochem. Explor. 2018, 195, 66–77.
- EC (2005) Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council for the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toysand childcare articles). Officinal Journal of the European Communities, 344, 40-43.
- ECB (2003), European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol-A). Einecs No: 201-245-8 Office for Official

Publications of the European Communities.

- EU (2018). 17 December 2018 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP) and diisobutyl phthalate (DIBP).
- ECHA (2008). European Chemicals Agency, Member State Committee Support Document for Identification of Dibutyl Phthalate (DBP) as a Substance of very High Concern, 2008.
- ECHA (2018). European chemicals agency. Authorization list (2018): <https://echa.europa.eu/authorisation-list>, Accessed 28th Jul 2020.
- EFSA (2015). Report on the two-phase public consultation on the draft EFSA scientific opinion on bisphenol-A (BPA). Retrieved from Parma ITALY: output/files/main documents/740e.pdf. <http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific>.
- Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D., Valcárcel, Y. (2014). Analysis and occurrence of endocrinedisrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Sci Total Environ* 466–467:939–951.
- EPA, (2017). Environmental Protection Agency. What is Endocrine Disruption (2017). European Chemicals Bureau. <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption>.
- EURAR, (2004). European Union Risk Assessment Report (2004. Dibutyl Phthalate, Luxembourg. European Commission, Scientific Committee on Food (2002). Opinion of The Scientific Committee on Food on Bisphenol-A. Scf/Cs/Pm/3936 Final. Brussels. 2002[8].
- Fatoki, O.S., Bornman, M., Ravandhalala, L., Chimuka, L., Genthe, V., Adeniyi, A. (2010). Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health Effects. *Water S.A.*, 36 (1).
- Fernandez, M.P., Ikonomou M.G., Buchanan. I. (2007). An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science Total Environment*, 373, 250–69.
- Fent, G., Hein, W.J., Moendel, M.J., Kubiak, R. (2003). Fate of ¹⁴C Bisphenol-A in Soils. *Chemosphere*, Volume 51, Issue 8, June 2003, Pages 735-746. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00100-0).
- FDA (Food and Drug Administration) (2003). Safety Assessment Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) Released from PVC Medical Devices. Medical Devices/UCM080457.pdf, 02.03.2017. <https://www.fda.gov/downloads/>.
- Fjeld, E., Schlabach, M., Berge, J., Green, N., Eggen, T., Snilsberg, P., Vogelsang, C., Rognerud, S., Kjellberg, G., Enge, E.K., Dye, C., Gundersen, H., (2005). Kartlegging av utvalgte organiske miljøgifter 2004. Bromerte flammehemmere, perfluoralkylstoffer, irgarol, diuron, BHT og dicofol. NIVA Norwegian Institute Water Research rapport, nr. 5011-2005.
- Fourgous, C., Chevreuil, M., Alliot, F., Amilhat, E., Faliex, E., Palacios, S.P., Teil, M.J., Goutte, A. (2016). Phthalate metabolites in the European (*Anguilla anguilla*) from Mediterranean coastal lagoons. *Science of the Total Environment*, Volumes 569–570, 1 November 2016, Pages 1053-1059. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.159.
- Fromme, H., Kückler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J., Wenzel, A. (2002). Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, Volume 36, Pages 1429–38.

- Frederiksen, H., Skakkebaek, N.E., Andersson, A.M. (2007). Metabolism of phthalates in humans. *Molecular Nutrition and Food Research*, Volume 51, Issue 7 p. 899-91. doi: 10.1002/mnfr.200600243.
- Galehouse, J.S. (1971) *Sedimentation Analysis, Procedures in Sedimentary Petrology*: New York, Wiley-Interscience, p.69-94.
- Gao, D., Li, Z., Wen, Z., Ren, N. (2014). Occurrence and fate of Phthalate Esters in full- scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, Volume 95, January 2014, Pages 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.009>.
- Gao, D., Wen, Z. (2016). Phthalate Esters in the environment: a critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, Volume 541, 15 January 2016, Pages 986-1001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.148>.
- Garcia, R.S., Losada, P.P. (2004). Determination of Bisphenol-A Diglycidyl Ether and Its Hydrolysis and Chlorohydroxy Derivatives by Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Volume 1032, Issues 1–2, 2 April 2004, Pages 37-4. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.039>.
- Gedik, K., Demircioğlu, F., İmamoğlu, İ. (2010). Spatial distribution and source apportionment of PCBs in sediments around İzmit industrial complexes, Turkey.
- Geens, T., Aerts, D., Berthot, C., Bourguignon, J.P., Goeyens, L., Lecomte, P., Maghuin-Rogister, G., Pironnet, A.M., Pussemier, L., Scippo, M.L., Van Loco, J., Covaci, A. (2012). A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. *Food Chem Toxicol*, Volume 50(10), Pages 3725-3740. doi: 10.1016/j.fct.2012.07.059.
- Giam, C.S., Atlas, E., Powers, M.A., Leonard, J.E. (1984). Phthalic acid esters. In: Hutzinger, O. (Ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 3, Pages 67.
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J., León Estrada, K., Chávez, A., Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere* Volume 81, Issue 11, December 2010, Pages 1437-1444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006>.
- Giovanoulis, G., Bui, T., Xu, T., Xu, F., Papadoupoulou, E., Padilla-Sanchez, J.A., Covaci, A., Haug, L.S., Magnér, J., Cousins, I.T., Wit, C.A. (2018). Multi-pathway human exposure assessment of phthalate esters and DINCH. *Environ. Int.*, 112 (2018), pp. 115-126.
- Gomez-Hens, A., Aguilar-Caballeros, M.P. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *Elsevier, TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 22, Issue 11, December 2003, Pages 847-857. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01201-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01201-9).
- Gong, J., Ran, Y., Chen, D., Yang, Y. (2011). Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 63, Issues 5–12, 2011, Pages 556-563. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.026>.
- Gorga, M., Insa, S., Petrovic, M., Barceló, D. (2015). Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers. *Sci Total Environ* 503–504: 69–86.
- Gu, Y., Yu, J., Hu, X., Yin, D. (2016). Characteristics of the alkylphenol and bisphenol-A distributions in marine organisms and implications for human health: A case study of

- the East China Sea Science of the Total Environment. Science of the Total Environment Volume 539, January 01, 2016, Pages 460-469.
- Guo, Y., Wu, Q., Kannan, K. (2011). Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures. *Environment International*, Volume 37, Issue 5, July 2011, Pages 893-898. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.03.005>.
- Guo, Y., Zhang, Z., Liu, L., Li, Y., Ren, N., Kannan, K. (2012). Occurrence and profiles of phthalates in foodstuffs from China and their implications for human exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 6913-6919.
- Green, R., Hauser, R., Calafat, A. M., Weuve, J., Schettler, T., Ringer, S., Huttner, K., Hu, H. (2005). Use of di (2-ethylhexyl) phthalate-containing medical products and urinary levels of mono (2-ethylhexyl) phthalate in neonatal intensive care unit infants. *Environmental Health Perspectives*, 1222-1225.
- Im, J., Löffler, E.F. (2016). Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments 2016 Aug 1 PMID: 27401879. American Chemical Society, Environ. Sci. Technol. 2016, volume 50, 16, 8403–8416. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00877>.
- İşçioğlu, D. (2015). Bebek Beslenmesi İçin Seçtiğimiz Ürünlerin BPA İçermemesi Yetmez. <http://www.otcnews.com.tr/bebekbeslenmesi-icin-sectigimiz-urunlerin-bpa-icermemesi-yetmez/>.
- Jacob, J., Jayaraj, K., Rehman, H.H., Chandramohanakumar, N., Balachandran, K.K., Raveendran, T.V., Joseph, T., Achuthankutty, M.N. (2011). Biogeochemical Characteristics of the Surface Sediments along the Western Continental Shelf of India. *Organic Geochemistry*, 42-9. 1025-1038.
- Jahromi, F.A., Moore, F., Keshavarzi, B., Mohebbi-Nozar, S.L., Mohammadi, Z., Sorooshian, A., Abbasi, S. (2020). Bisphenol A (BPA) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediment and bivalves from Hormozgan Province coastline in the Northern Persian Gulf: A focus on source apportionment. *Marine Pollution Bulletin* *Marine Pollution Bulletin*, Volume 152, March 2020, 110941. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110941>.
- Jalal, N., Surendranath, A.R., Pathak, J.L., Yu, S., Chung, C.Y. (2018). Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. Elsevier, *Toxicology Reports*, Volume 5, 2018, Pages 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.013>.
- Hassanzadeh, N., Sari, A.E., Khodabandeh, S., Bahramifar, N. (2014). Occurrence and distribution of two phthalate esters in the sediments of the Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *Marine Pollution Bulletin* Volume 89, Issues 1–2, 15 December 2014, Pages 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.017>.
- Hanioka, N., Takahara, Y., Takahara, Y., Kagawa, T.T., Jinno, H., Narimatsu, S. (2012). Hydrolysis of di-n-butyl phthalate, butylbenzyl phthalate and di (2-ethylhexyl) phthalate in human liver microsomes. *Chemosphere*, Volume 89, Issue 9, November 2012, Pages 1112-1117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.095>.
- Haiyan, B., Zhengyan, L.İ., Ping, L., Jinfen, P. (2010). Spatial distribution and deposition history of nonylphenol and bisphenol-A in sediments from the Changjiang River (Yangtze River) Estuary and its adjacent East China Sea *Acta Oceanologica Sinica*, Volume 29, Issue 5, pp 44–51.
- Haworth, S., Lawlor, T., Mortelmans, K., Speck, W., Ze 104: 47-55. İger, E. (1983). Salmonella Mutagenicity Test Results for 250 Chemicals. *Environ. Mutagen.*, 1:3-142

- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean. *Organic Geochemistry*, Volume 27, Issues 5–6, 15 November 1997, Pages 195–212. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00066-1).
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J. (2007). Phthalates toxicology and exposure. *International journal of hygiene and environmental health*, 210 (5), 623–634. DOI: 10.1016/j.ijheh.2007.07.011.
- Hines, C.J., Hopf, B.N.N, Deddens, J.A., Silva, M.J., Calafat, A.M. (2011). Estimated daily in take of phthalates in occupationally exposed groups. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21, 133–141. DOI:10.1038/jes.2009.62.
- Hopf, N.B., Berthet, A., Vernez, D., Langard, E., Spring, P., Gaudin, R. (2014). Skin permeation and metabolism of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). *Toxicology Letters*, Volume 224, Issue 1, 3 January 2014, Pages 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.10.004>.
- Howard, P.H.S., Banerjee, K.H., Robillard, K. (1984). Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficients and vapor pressures of commercial Phthalate Esters. Report to Chemical Manufacturers Association, Contract L1533-05. Syracuse Research Corporation, Syracuse.
- Huang, Y.; Li, W.; Qin, L.; Xie, X.; Gao, B.; Sun, J.; Li, A. (2019). Distribution of endocrine-disrupting chemicals in colloidal and soluble phases in municipal secondary effluents and their removal by different advanced treatment processes. *Chemosphere* 2019, 219, 730–739.
- Huang, P.C., Tien, C.J., Sun, Y.M., Hsieh, C.Y., Lee, C.C. (2008). Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biots sediment accumulation factor. *Chemosphere*, Volume 73, Issue 4, September 2008, Pages 539–544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019>.
- Huang, Y.Q., Wong, C.K.C., Zheng, J.S., Bouwman, H., Barra, R., Walhlstrom, B, Neretin, L., Wong, M.H (2012). Bisphenol-A (BPA) in China: areview of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environ Int* 42:91–99.
- Iarc, (1987). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 29, Supplement 7. Lyon.
- Inagaki, T., Smith, N., Lee, E.K., Ramakrishnan, S. (2016). Low dose exposure to Bisphenol A alters development of gonadotropin-releasing hormone 3 neurons and larval locomotor behavior in Japanese Medaka. *Neurotoxicology*, 52, 188–197. doi:10.1016/j. neuro.2015.12.003.
- Isobe, T., Takada, H., Kanai, M., Tsutsumi, S., Isobe, K.O., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phenolic endocrine disrupting chemicals in South and Southeast Asian mussels. *Env Monit Ass* 135:423–440.
- Jacob, J., Jayaraj, K., Rehman, H.H., Chandramohanakumar, N., Balachandran, K.K., Raveendran, T.V., Joseph, T., Achuthankutty, M.N. (2011). Biogeochemical Characteristics of the Surface Sediments along the Western Continental Shelf of India. *Organic Geochemistry*, 42-9. 1025-1038.
- Jeng, W. (1986). Phthalate Esters in marine sediments around Taiwan. *Acta Oceanographica Taiwanica*, 17, 61–88.
- Kang, L., Wang, Q., He, Q., He, W., Liu, W., Kong, X., Yang, B., Yang, C., Jiang, Y., Xu, F. (2016). Current status and historical variations of phthalate ester (PE) contamination in the sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu).

- Environmental Science and Pollution Research, 23, pages10393–10405. DOI: 10.1007/s11356-015-5173-4.
- Kang, M., Yang, F., Ren, H., Zhao, W., Zhao, Y., Li, L., Yan, Y., Zhang, Y., Lai, S., Zhang, Y., Yang, Y., Wang, Z., Sun, Y., Fu, P. (2017). Influence of continental organic aerosols to the marine atmosphere over the East China Sea: Insights from lipids, PAHs and phthalates. *Science of the Total Environment*. Volume 607-608, 31 December 2017, Pages 339-350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.214>.
- Kang, J.H. Kondo, F. (2002a). Bisphenol A Degradation by Bacteria Isolated from River Water. *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.* 43: 265–269.
- Kang, J.H., Kondo, F., (2002b). Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of Bisphenol-A in river water, *Chemosphere*, Volume 49, Issue 5, November 2002, Pages 493-498. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00315-6).
- Katsikantami, I., Sifakis, S., Tzatzarakis, M.N., Vakonaki, E., Kalantzi, O., Tsatsakis, A.M., Rizos, A.K. (2016). A global assessment of Phthalates burden and related links to health effects. *Environment International*, Volume 97, December 2016, Pages 212-236. doi:10.1016/j.envint. 2016.09.013. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.013>.
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M., Suzuki, A. (2004). Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan - Within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere* Volume 55, Issue 11, June 2004, Pages 1519-1527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.032>.
- Keleş, A. (2008). Ftalik Asit Esterlerinden Dimetil Ftalatın Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Programı: Çevre Bilimleri ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi Temmuz 2008.
- Khim, J.S., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Koh, C.H., Giesy, J.P. (1999). Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. *Environmental Science and Technology* Volume 33, Issue 23, 1 December 1999, Pages 4206-4211. <https://doi.org/10.1021/es990449w>.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Bossio, J.P., Benotti, M.J. (2008) Bioaccumulation Of Pharmaceuticals and Other Anthropogenic Waste Indicators in Earthworms from Agricultural Soil Amended with Biosolid Or Swine Manure. *Environ Sci Technol* 42:1863–1870. <https://doi.org/10.1021/es702304c>.
- Klamer, H.J.C., Leonards, P.E.G., Lamoree, M.H., Villerius, L.A., Akerman, J.E., Bakker, J.F. (2005). A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere*, Volume 58, Issue 11, March 2005, Pages 1579-1587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.027>.
- Klecka, G.M., S.J., Gonsior, R.J., West, P.A., Goodwin, D.A., Markha. (2001). “Biodegradation of Bisphenol-A in Aquatic Environments: River Die-Away,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 20, pages 2725-2735.
- Koch, H.M., Bolt, H.M., Preuss, R., Angerer, J. (2005). New metabolites of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium-labelled DEHP. *Arch. Toxicol.*, Volume 79, pp. 367-37. DOI: 10.1007/s00204-004-0642-4
- Koh, C.H., Khim, J.S., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Giesy, J.P. (2006). Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 2.Dioxin-like and estrogenic activities. *Environmental Pollution*, Volume 142, Issue 1, July 2006, Pages 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.006>.

- Koniecki, D., Wang, R., Moody, R.P., Zhu, J. (2011). Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure. *Environmental Research*, Volume 111, Issue 3, April 2011, Pages 329-33. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.01.013>.
- Kosky, P.G., Silva, J.M., Guggenheim, A.E. (1991). The Aqueous Phase in the Interfacial Sythesis of Polycarbonates. 1.Ionic Equilibra and Experhnnental Solubilities in the BPA-NaOH-H₂O System. ACS publication, Ind. Eng., Chem. Res. 1991, 30, 3, 462–467. <https://doi.org/10.1021/ie00051a005>.
- Krauskopf, K.B. (1967). *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill Book Co., New York, 721 p.
- Krishnan, A.V., Stathis, P., Permuth, S.F., Tokes, L., Feldman D. (1993). Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving *Endocrinology*, Volume 132, Issue 6, 1 June 1993, Pages 2279–2286, <https://doi.org/10.1210/endo.132.6.8504731>.
- Kurane, R. (1986). Microbial Degradation of Phthalate Esters. *Microbiology Science*, 3, 9295.
- Larson, P., Thuren, A., Gahnstrom, G. (1986). Phthalate Esters Inhibit Microbial Activity in Aquatic Sediments, *Environmental Pollution*, 42, 223-231.
- Laughlin, R.B., Neff, J.M., Hrung, Y.C., Goodwin, T.C., Giam, C.S. (1978). The Effects of Three Phthalate Esters on The Larval Development of the Grass Shrimp *Palaemonetes Pugio* (Holthuis), *Water, Air&Soil Pollution*, 9, 323-336.
- Lee, Y.M., Lee, J.E., Choe, W., Kim, T., Lee, J.Y., Kho, Y., Choi, K., Zoh, K.D. (2019). Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea. *Environ. Int.*, 126 (2019), pp. 635-643.
- Li, B., Liu, R., Gao, H., Tan, R., Zeng, P., Song, Y. (2016). Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Phthalic Acid Esters and Phenols in Surface Sediment from Urban Rivers in Northeast China. *Environmetal Pollution*, 219, 409-415.
- Li, Z.Y., Gibson, M., Liu, C., Hu, H. (2013). Seasonal variation of nonylphenol concentrations and fluxes with influence of flooding in the Daliao River Estuary, China. *Environ. Monit. Assess.* 2013, 185, 5221–5230.
- Li, J., Gu, J.D., Pan, L. (2005). Transformation of dimethyl phthalate, dimethyl isophthalate and dimethyl terephthalate by *Rhodococcus ruber* Sa and modeling the processes using the modified Gompertz mode. *International Biodeterioration-Biodegradation*. Volume 55, Issue 3, April 2005, Pages 223-232.
- Liang, D.W., Zhang, T., Fang, H.H., He, J. (2008). Phthalates biodegradation in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80, 183-198.
- Liao, C., Liu, F., Moon, H.-B., Yamashita, N., Yun, S., Kannan, K. (2012). Bisphenol analogues in sediments from industrialized areas in the United States, Japan, and Korea: spatial and temporal distributions. *Environmental Science and Technology*, 46 (2012), p. 11558-1156.
- Lin, Z.P., Ikonomou, M.G., Jing, H., Mackintosh, C., Gobas, F.A.P.C. (2003). Determination of Phthalate Ester Congeners and Mixtures by Lc/Esi-MS in Sediments and Biota of an Urbanized Marine Inlet. *Environmental Sciene Technology*, 37, 2100–8.
- Lin, P.H. (2001). Study on the estrogenic active substances in the environment. Study report (EPA-90-E3S5-02-01) submitted to the Taiwan Environmental Protection Administration, Taipei, Taiwan.
- Ling, W., Gubin, J., Yaqi, C., Y.H., Bin, H., Yawei, W., Dazhong, S. (2007). Cloud Point Extraction Coupled with Hplc-Uv for the Determination of Phthalate Esters in

- Environmental Water Samples. Elsevier, Journal of Environmental Science, Volume 19, Issue 7, 2007, Pages 874-878. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60145-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60145-4).
- Liu, H., Cui, K., Zeng, F., Chen, L., Cheng, Y., Li, H., Li, S., Zhou, X., Zhu, F., Ouyang, G., Luan, T., Zeng, Z. (2014). Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Riverine Sediments from The Pearl River Delta Region, South China. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 83, Issue 1, 15 June 2014, Pages 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.038>.
- Ludwicka, C.K. (2015). Bisphenol-A (BPA) in food contact materials new scientific opinion from EFSA regarding public health risk. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 66(4), 299-307.
- Lobos, J.H., Leib, T.K., Su, T.M. (1992). Biodegradation of Bisphenol-A and other Bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium. *American Society for microbiology, Applied. And Environmental Microbiology*. 1992 Jun; 58(6): 1823–1831. DOI: 10.1128/AEM.58.6.1823-1831.1992
- Lodge, C.J., Dharmage, S.C. (2016). Breastfeeding and perinatal exposure, and the risk of asthma and allergies. *Curr Opin Allergy Clin Immunol*, 16(3), 231-236. doi:10.1097/aci.0000000000000266.
- Long, J. L., House, W.A., Parker, A., Rae, J. E. (1998). Micro-Organic compounds Associated with Sediments in The Humber Rivers. *Science of The Total Environment*, 1998 (210), 229–253.
- Lubecki, L., Grażyna Kowalewska, G. (2019). Plastic-derived contaminants in sediments from the coastal zone of the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 146, September 2019, Pages 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.030>.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci Total Environ* 473–474:619–641.
- Lyche, J.L., Gutleb, A.C., Bergman, A., Eriksen, G.S., Murk, A.T.J., Ropstad, E., Saunders, M., Skaare, J.U. (2009). Reproductive and Developmental Toxicity of Phthalates. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews*, Volume 12, Issue 4, 225-249. <https://doi.org/10.1080/10937400903094091>.
- Macdonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Long, E.R. ve Ingersoll, C.G. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5, 253– 278.
- Mackintosh, C.E., Maldonado, J.A., Ikonomou, M. G., Gobas, F.A.P.C. (2006). Sorption of Phthalate Esters and Pcb's in a Marine Ecosystem. *Environmental Science Technology*, 40, 3481-3488.
- Malem, F., Soonthondecha, P., Khawmodjod, P., Chunhakorn, V., Whitlow, H.J., Chienthavorn, O. (2019). Occurrence of Phthalate Esters in the eastern coast of Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment*, volume 191, Article number: 627 (2019). doi:10.1007/s10661-019-7785-5.
- Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., Ema, M. (2007). Potential Adverse Effects of Method., *Water Research*, Volume 32, Pages 1059-1066.
- Matsumoto, J., Yokota, H., Yuasa, A. (2002). Developmental Increases in Rat Hepatic Microsomal UDP-Glucuronosyltransferase Activities Toward Xenoestrogens and Decreases During Pregnancy. *Environmental Health Perspectives* 2002; 110(2):193-196. doi: 10.1289/ehp.02110193.
- Maragou, N.C., Lampi, E.N., Thomaidis, N.S., Koupparis, M.A. (2006). Determination of Bisphenol A in Milk by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography–Mass

- Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Volume 1129, Issue 2, 6 October 2006, Pages 165-173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.103>.
- Mercea, P. (2009). Physicochemical Processes involved in Migration of Bisphenol-A from Polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science*, volume 112, Issue 2, pages 579-593. <https://doi.org/10.1002/app.29421>.
- Michalowicz, J. (2014). Bisphenol A-Sources, Toxicity and Biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Volume 37, Issue 2, March 2014, Pages 738-758. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>.
- Mihaich, E., Staples, C., Ortego, L., Klečka, G., Woelz, J., Dimond, S., Hentges, S. (2017). Life cycle studies with 2 marine species and bisphenol A: The mysid shrimp (*Americamysis bahia*) and sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Environmental Toxicology*. First published: 23 August 2017: <https://doi.org/10.1002/etc.3957>.
- Mortazavi, S., Bakhtiari, A.R., Sari, A.E., Bahramifar, N., Rahbarizade, F. (2012). Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and Bisphenol-A. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 64, Issue 5, May 2012, Pages 1067-1073. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.02.010>.
- Mukhopadhyay, M., Sampath, S., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Chakraborty, P. (2020). Plasticizers and bisphenol A in Adyar and Cooum riverine sediments, India: occurrences, sources and risk assessment. *Environ Geochem Health* 2020, Sep;42(9):2789-2802. doi:10.1007/s10653-020-00516-3. Epub 2020 Jan 23.
- Munoz, A.D., Mozaz, R.S., Maulvault, A.L., Tediosi, A., Fernandez-Tejedor, M., Vanden Heuvel, F., Kotterman, M., Marques, A., Barcelo, D. (2015). Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in macroalgae, bivalves, and fish from coastal areas in Europe. *Environ Res* 143:56–64.
- Nam, S., Seo, Y., Kim, M. (2010). Bisphenol-A Migration from Polycarbonate Baby Bottle with Repeated Use. *Chemosphere*, Volume 79, Issue 9, May 2010, Pages 949-952. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.049>.
- NINCAS, (2008). Australian Government, Department of Health and Ageing. A Summary of Physicochemical and Human Health Hazard Data For 24 Ortho-Phthalate Chemicals. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme. 1-11.
- Nitschenke, K.D., Quast, J.F., Wolfe, E.L. (1985). Bisphenol A: Acute Aerosol Toxicity Study with Fischer 344 Rats. Dow Chemical Company Report.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kusk, K.O., Wollenberger, L., Santos, E.M., Paull, G.C., VanLook, K.J.W., Tyler, R.C., (2009). A Critical Analysis of The Biological Impacts of Plasticizers on Wildlife, *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, Volume 364, Pages 2047–2062. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0242>.
- Olutona, G.O., Dawodu, M.O. (2016). Identification and Quantification of Phthalates in Water and Sediment of Ori Stream, Iwo, Southwestern Nigeria Using High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Volume 8(9), pages 82-88, Article Number-462169660659.
- Omar, T.F.T., Aris, A.Z., Yusoff, F.M., Mustafa, S. (2018). Occurrence, distribution, and sources of emerging organic contaminants in tropical coastal sediments of anthropogenically impacted Klang River estuary, Malaysia. *Pt AMar. Pollut. Bull.* 2018; 131:284. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.04.019.

- Orok, E.O.I., Bassey, O., E., Inyang O.O., Offem, J.O. (2014). Phthalates and other Plastic Additives in Surface Sediments of the Cross-river System, S.E. Niger Delta, Nigeria: Environmental Implication. *Environment and Pollution*; 3 (1), 60-72.
- PAGEV (2020). Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2020/9. <https://pagev.org/yayinlar>.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Struijs, J. (2006). Occurrence of Phthalate Esters in the Environment of The Netherlands. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 63, 204–215.
- Pekey, B. (2004). İzmit Körfezi Yaş Ve Kuru Çökeltme Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar: Kaynakları, Seviye Tespiti Ve Zamana Göre Değişimleri. Doktora Tezi, Kocaeli Üni. İzmit.
- Peng, X., Wang, Z., Mai, B., Chen, F., Chen, S., Tan, J., Yu, Y., Tang, C., Li, K., Zhang, G., Yang, C. (2007). Temporal trends of nonylphenol and bisphenol-A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Science of The Total Environment*, Volume 384, Issues 1–3, 1 October 2007, Pages 393-400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.043>.
- Pintado-Herrera, M.G., Kombi, T., Corada-Fernandez, C., Gonzalez-Mazo, E., Lara-Martin, P.A. (2017) Occurrence and spatial distribution of legacy and emerging organic pollutants in marine sediments from the Atlantic coast (Andalusia, SW Spain) *Science of The Total Environment* Volumes 605–606, 15 December 2017, Pages 980-99.
- Pignotti, E., Dinelli, E. (2018). Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 195, December 2018, Pages 66-77. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.008>.
- Podlipna, D., Cichna-Markl, M. (2007). Determination of Bisphenol-A in Canned Fish by Sol-Gel Immunoaffinity Chromatography, HPLC and Fluorescence Detection. *European Food Research and Technology*, Volume 2; Issue 224(5), pages 629-634. DOI: 10.1007/s00217-006-0350-9.
- Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., Marcomini, A. (2007). Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environ. Int.* 33,929–936.
- Preston, M.R., Al-Omran, L.A. (1989). Phthalate Ester Speciation in Estuarine Water, Suspended Friticulates and Sediments. *Environmental Pollution*, 62, 183-193.
- Prokop, Z., Hankova, L., Jerabek, K., (2004). Bisphenol-A Synthesis–Modeling of Industrial Reactor and Catalyst Deactivation, *Reactive and Functional Polymers*, Volume 60, July 2004, Pages 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.013>.
- Ramzi, A., Gireeshkumar, T.R., Rahman, K.H., Manu, M., Balachandran, K.K., Chacko, J., Chandramohanakumar, N. (2018). Distribution and contamination status of phthalic Acid Esters in the sediments of a tropical monsoonal estuary, Cochin-India. *Chemosphere*, Volume 210, November 2018, Pages 232-238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.182>.
- Robinson, B.J., Hui, J.P.M., Soo, E.C., Hellou, J. (2009). Estrogenic compounds in seawater and sediment from Halifax Harbour, Nova Scotia, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(1):18-25. DOI: 10.1897/08-203.1.
- Rogers, J. A., Metz, L., Yong, V.W. (2013). Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: a focus on bisphenol-A and its potential mechanisms. *Molecular Immunology*, Volume 53, Issue 4, April 2013, Pages 421-430. <https://doi.org/10.1016/j.molimm.2012.09.013>.

- Ruczka Ska, W., Szlinder-Richert, J., Drgas, A. (2016). The occurrence of endocrine disrupting compounds in off-shore sediments from the southern Baltic Sea. *Environ. Sci. Process Impacts* 2016, 18, 1193–1207.
- Rudel, R.A., Perovich, L.J. (2009). Endocrine Disrupting Chemicals in Indoor and Outdoor Air. *Atmospheric Environment*, Volume 43, Issue 1, January 2009, Pages 170-181. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.025>.
- Saeed, T., Al-Jandal, N., Abusam, A., Taqi, H., Al-Khabbaz, A., Zafar, J. (2017). Sources and levels of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Kuwait's coastal areas: *Marine Pollution Bulletin* Volume 118, Issues 1–2, 15 May 2017, Pages 407-412. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.010>.
- Sajiki, J., Yonekubo, J. (2003). Leaching of Bisphenol-A (BPA) to Seawater from Polycarbonate Plastic and its Degradation by Reactive Oxygen Species. *Chemosphere*, Volume 51, Issue 1, April 2003, Pages 55-62. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00789-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00789-0).
- Souzaa, J.R.B.D., Zucchi, M.D.R., Costab, A.B., Azevedo, A.E.G.D., Spanob, S. (2017). Geochemical Markers of Sedimentary Organic Matter in Todos Os Santos Bay, Bahia Brazil. Indicators of Sources and Preservation. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 119, Issue 2, 30 June 2017, Pages 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.020>.
- Terzi, S. (2016) Plastikleştirici Olarak Kullanılan Dioktil Adipat Ve Dioktil Ftalat Maddelerinin Zebra Balığı Larvaları Üzerine Toksik Etkileri. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Yüksek Lisans Tezi Su Ürünleri Anabilim Dalı Rize.
- Schweikl, H., Schmalz, G., Rackebrandt, K. (1998). The Mutagenic Activity of Unpolymerized Resin Monomers in Salmonella Typhimurium and V79 Cells. *Mutation Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Volume 415, Issues 1–2, 8 July 1998, Pages 119-130. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(98\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(98)00067-9).
- Sha, Y., Xia, X., Yang, Z., Huang, G.H. (2007). Distribution of PAE In Themiddle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124(1–3), 277–287.
- Sharma, J., Mishra, I.M., Kumar, V. (2016). Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS). *Journal of Environmental Management* Volume 166, 15 January 2016, Pages 12-2. DOI:10.1016/j.jenvman.2015.09.043.
- Srivastava, A., Sharma, V.P., Trifithi, R., Kumar, R., Ftel, D.K., Mathur, P.K. (2010). Occurrence of Phthalic Acid Esters in Gomti River Sediment, India. *Environmental Monitoring Assessment*, 169, 397–406. DOI: 10.1007/s10661-009-1182-4.
- Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O., Lepom, P., Reinckle, H., Sawal, G., Theobald, N. (2003). Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries. *Environmental Pollution* Volume 124, Issue 3, August 2003, Pages 497-507 [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00483-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00483-9).
- Stachel, B., Jantzen, E., Knoth, W., Kruger, F., Lepom, P., Oetken, M., Reincke, H., Sawal, G., Schwartz, R., Uhlig, S. (2005). The Elbe Flood in August 2002-organic contaminants in sediment samples taken after the flood event. *J Environ Sci Health A* 40:265-287.
- Staples, C., Mihaich, E., Ortego, L., Caspers, N., Klečka, G., Woelz, J., Hentges, S. (2015). Characterizing the effects of bisphenol-A on sediment- dwelling benthic organisms

- Environmental Toxicology and Chemistry. First published: 22 August 2015. <https://doi.org/10.1002/etc.3217>.
- Staples, C., Hoeven, N., Clark, K., Mihaich, E., Woelz, J., Hentges, S. (2018). Distributions of concentrations of bisphenol A in North American and European surface waters and sediments determined from 19 years of monitoring data. *Chemosphere*, Volume 201, June 2018, Pages 448-458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.048>.
- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J. (1997a). The Environmental fate of Phthalate Esters: a literature review. *Chemosphere*, Volume 35, Issue 4, August 1997, Pages 667-749. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00195-1).
- Staples, C.A., Adams, W.J., Parkerton, T.F., Gorsuch, J.W., Biddinger, G.R., Reinert, K.H. (1997b). Aquatic toxicity of eighteen Phthalate Esters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 16, Issue 5, pages 875-891. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160507>.
- Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T., Harris, L.R.A. (1998). Review of the Environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol-A. *Chemosphere*; 36(10): 2149-2173.
- Staples, C.A., Williams, J.B., Blessing, R.L., Varineayu, P.T. (1999). Measuring the biodegradability of Nonylphenol ether carboxylates, Octylphenol ether carboxylates and Nonylphenol. *Chemosphere*, Volume 38, Issue 9, April 1999, Pages 2029-2039. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00415-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00415-9).
- Staples, C.A., Woodburn, K., Caspers, N., Hall, A.T., Klecka, G.M. (2002). "A Weight of Evidence Approach to The Aquatic Hazard Assessment of Bisphenol-A". *Human and Ecological Risk Assessment*, 8: 1083-1105.
- Staples, C.A. (2003). Phthalate Esters. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag Heidelberg, Germany. <https://www.yumpu.com/en/document/read/62517622/charles-staples-phthalate-esters-handbook-of-environmental-chemistry-2003-springer1>
- Staples, C.A., Friederich, U., Hall, T., Klecka, G., Mihaich, E., Ortego, L., Caspers, N., Hentges, S. (2010). Estimating potential risks to terrestrial invertebrates and plants exposed to bisphenol-A in soil amended with activated sludge biosolids. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(2):467-475.
- Stewart, M., Olsena, G., Hickey, W.C., Ferreira, B., Jelić, A., Petrović, M., Barcelo, D. (2014). A survey of emerging contaminants in the estuarine receiving environment around Auckland, New Zealand. *Science of the Total Environment* 468-469:202-210.
- Sun, J., Huang, J., Zhang, A., Liu, W., Cheng W. (2003). Occurrence of Phthalate Esters in Sediments in Qiantang River, China and Inference with Urbanization and River Flow Regime. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 142-149.
- Sun, C., Leong, L.P., Barlow, P.J., Chan, S.H., Bloodworth, B.C. (2006). Single laboratory validation of a method for the determination of bisphenol-a, bisphenol-A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1129: 145-148.
- Staniszewska, M., Koniecko, I., Falkowska, L., Burska, D., Joanna Kielczewska, J. (2015). The relationship between the black carbon and bisphenol A in sea and river sediments (Southern Baltic). *Journal of Environmental Science* (2015), Institute of Oceanography, University of Gdańsk, Al. Marszałka Piłsudskiego 46, 81-378 Gdynia, Poland. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.009>.
- Stewart, M., Olsena, G., Hickey, W.C., Ferreira, B., Jelić, A., Petrović, M., Barcelo, D. (2014). A survey of emerging contaminants in the estuarine receiving environment around Auckland, New Zealand. *Science of the Total Environment* 468-469:202-210.

- Şişe, Ş. (2011). Anne sütünde Nonilfenol ve Bisfenol-A düzeylerinin belirlenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Medikal Biyoloji ve Genetik anabilim Dalı doktora Tezi, Afyon.
- Tan, G.H. (1995). Residue Levels of Phthalate Esters in Water and Sediment Samples from The Klang River Basin. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 54, 171–176.
- Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M. (2006). Atmospheric Fate of Phthalate Esters in an Urban Area (Paris-France). *Science of The Total Environment*, 354, 212–23.
- Thuren, A. (1986). Determination of Phthalates in Aquatic Environments. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 36, 33–40.
- Tiwari, M., Sahu, S.K., Pandit, G.G. (2016). Distribution and estrogenic potential of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in estuarine sediments from Mumbai, India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 1–11
- Tiwaria, D., Kamble, J., Chilgundea, S., Patil, P., Maru, G., Kawle, D., Bhartiya, U., Joseph, L., Vanagea, G. (2013). Clastogenic and mutagenic effects of Bisphenol-A: An endocrine disruptor. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 743 (1-2): 83-90
- Tuğrul, S., Morkoç, E. (1990). Transport and Water Quality Modeling in The Bay of İzmit, Nato Tu-Waters Project, Technical Report, Tübitak-Mrc Publ., Kocaeli, Turkey.
- Tsai, W. (2006). Human Health Risk on Environmental Exposure to Bisphenol-A: *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2006; 24(2):225-55. DOI: 10.1080/10590500600936482
- USEPA, (1984). Information review: benzophenone. U.S. Environmental Protection Agency, Washington
- USEPA (2007) Second superfund five-year review report Chemtronics Superfund Site Swannanoa, Buncombe County, NC. EPA ID: NCD 095 459 392.
- USEPA, (2000). List of substances on IRIS. In: United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk System Information. <https://www.epa.gov/iris>
- USEPA, (2006). Toxicity and Exposure Assessment for Childrens Health (TEACH)
- USEPA, (2010a). Bisphenol-A actionplan. U.S. Environmental Protection Agency Washington
- USEPA, (2017). Regional scanning levels (RSLs). United States Environmental Protection Agency <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>
- Usman, A., Ahmad, M. (2016). From BPA to its analogues: Is it a safe journey. *Chemosphere*, Volume 158, September 2016, Pages 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.070>.
- Ünlü, S., Özaltın, Günday, H. (2011). Fingerprinting of Phthalate Esters in Seawater from The Golden Horn (Turkey) In: *Proceedings of The Ninth International Conference on The Mediterranean Coastal Environment, Medcoast 11*, E. Özhan (Ed.), Rhodes, Greece.
- Ünlü, S., Alpar, B., Özaltın, Günday, H. (2013). Distribution of Phthalate Acid Esters (PAE) In Surface Sediments from The Sea of Marmara, Turkey. 40th Ciesm Congress 28 Nov-1 Dec. 2013 Marseille (France).
- Ünlü, S., Alpar, B., Özaltın, Günday, H. (2014). Assessment of Phthalate Esters on Surface Water Quality an Urban Estuary. *Marine Sciences and Coastal Research*, 1, 40-53.
- Vandenberg, L.N., Maffini, M.V., Sonnenschein, C., Rubin, B.S., Soto, A.M. (2009). Bisphenol-A and The Great Divide: A Review of Controversies in The Field of Endocrine Disruption *Endocrine Reviews* 2009; 30(1): 75-95.
- Vandenberg, L.N., Ehrlich, S., Belcher, S.M., Ben-jonathan, N., Dolinoy, D.C., Hugo, E. R., Hunt, P.A., Newbold, R.R., Rubin, B.S., Sali, K.S., Soto, A.M., Wang, H., Vom-Saal,

- F.S. (2013). Low Dose Effects of Bisphenol-A. *Endocrine Disruptors*, Volume 1, Issue 1, Doi:10.4161/ Endo.26490.
- Vavilin, V.A., Jonsson S., Svensson, B.H. (2005). Kinetic analysis of the transformation of Phthalate Esters in a series of stoichiometric reactions in anaerobic wastes, *Environmental Biotechnology, Microbiology and Biotechnology*, 69,474–484.
- Venturelli, A.C., Meyer, K.B., Fischer, S.V., Kita, D.H, Philipsen, R.A., Morais, R.N., Martino Andrade A.J. (2019). Effects of in utero and lactational exposure to phthalates on reproductive development and glycemic homeostasis in rats. *Toxicology*, 421 (2019), pp. 30-40
- Verbruggen, E.M.J., Posthumus, R., Van Wezel, A. (2001). *Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for Soil, Sediment and (Ground) Water: Updated Proposals for First Series of Compounds* (2001).
- Vethaak, A.D., Lahr, J., Schrap, S.M., Belfroid, A.C., Rijs, G.B.J., Gerritsen, A. (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere* 59, 511–524.
- Vitali, M., Guidotti, M., Macilenti, G., Cremisini, C. (1997). Phthalate Esters In Freshwaters as Markers of Contamination Sources-A Site Study in Italy. *Environment International*, 23, 337 -347.
- Vom Saal, F.S., Hughes, C. (2005). An Extensive New Literature Concerning Low-Dose Effects of Bisphenol-A Shows the Need for A New Risk Assessment. *Environmental Research*, Volume 100, Issue 1, January 2006, Pages 50-76. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.09.001>.
- Vom Saal, F.S., Welshons, W.V. (2006). Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on Bisphenol-A. *Environmental Research*, Volume 100, Issue 1, January 2006, Pages 50-7650-76. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.09.001>.
- Vom Saal, F.S., Welshons, W.V. (2014). Evidence that Bisphenol-A (BPA) can be accurately measured without contamination in human serum and urine, and that BPA causes numerous hazards from multiple routes of exposure. *Mol Cell Endocrinol* 398: 101-113.
- Voordeckers J.W., Fennell D.E., Jones K., Haggblom M.M. (2002). Anaerobic Biotransformation of Tetrabromobisphenol A, Tetrachlorobisphenol-A and Bisphenol-A in Estuarine Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36,696-701.
- Wams, T.J. (1987). Diethylhexyl Phthalate as an Environmental Contaminant- A Review. *Science Total Environment*, 66, 1-16.
- Wang, L.J., Liu, M.M., Tao, W.D., Zhang, W.J., Wang, L., Shi, X.M., Lu, X.W., Li, X.P. (2018). Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi'an, Northwest China. *Chemosphere*, 191 (2018), pp. 467-476.
- Wang, J., Bo, L.L., Li, L.N., Wang, D.J., Chen, G.C., Christie, P., Teng, Y. (2014). Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns. *Sci. Total Environ.*, 500–501 (2014), s. 113-119.
- Wang, X., Zeng, H., Zhao, L., Lin, J.M. (2006). Selective determination of bisphenol-A (BPA) in water by a reversible fluorescence sensor using pyrene/dimethyl β -cyclodextrin complex. *Analytica Chimica Acta* 556, 313–318.
- Wang, B., Wan, X., Zhao, S., Wang, Y., Yu, F., Pan, X. (2011a). Analysis of six phenolic endocrine disrupting chemicals in surface water and sediment. *Chromatographia* 74:297-306.

- Wang, L., Ying, G.G., Zhao, J.L., Liu, S., Yang, B., Zhou, L.J., Tao, R., Su, H.C. (2011b). Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in northeast China using combined chemical and biological tools. *Environ Pollut* 159:148-156.
- Wang, B. Huang, B., Jin, W., Zhao, S.M., Li, F.R., Hu, P., Pan, X.J. (2013). Occurrence, distribution, and sources of six phenolic endocrine disrupting chemicals in the 22 river estuaries around Dianchi Lake in China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 3185–3194.
- Wang, S., Oakes, K.D., Bragg, L.M., Pawliszyn, J., Dixon, G., Servos, M.R. (2011c). Validation and use of in vivo solid phase microextraction (SPME) for the detection of emerging contaminants in fish. *Chemosphere* 85:1472-1480.
- Wang, Q.M. (2014). Contaminated Characteristics and Ecological Risks for FEs in Lake Chaohu ecosystem. Peking University, M.S. Dissertation (in Chinese).
- Weijs, L., Van, C., Das, K., Blust, R., Covaci, A. (2010). Persistent organic pollutants and methoxylated PBDEs in harbour porpoises from the North Sea from 1990 until 2008: Young wildlife at risk *Science of The Total Environment*, Volume 409, Issue 1, 1 December 2010, Pages 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.035>
- Welshons, W.V., Nagel, S.C., Vom Saal, F.S. (2006). Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of Bisphenol-A at levels of human exposure. *Endocrinology*, 147(6 Suppl), S56-69. doi:10.1210/en.2005-1159.
- Wezel, V.A.P., Vlaardingen, P.V., Posthumus, R., Crommentuijn, G.H., Sijm DTHM. (2000). Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties *Ecotoxicol. Ecotoxicology and Environmental Safety*. Volume 46, Issue 3, July 2000, Pages 305-321.
- Wu, M., Wang, L., Xu, G., Liu, N., Tang, L., Zheng, J., Bu, T., Lei, B. (2013). Seasonal and spatial distribution of 4-tert-octylphenol, 4- nonylphenol and bisphenol-A in the Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China. *Environ Monit Assess* 185:3149–3161.
- Xiong, J., An, T., Zhang, C., Li, G. (2014). Pollution profiles and risk assessment of PBDEs and phenolic brominated flame retardants in water environments within a typical electronic waste dismantling region. *Environ Geochem Health* DOI 10.1007/s10653-014- 9658-8.
- Xu, E.G., Liu, S., Ying, G.G., Zheng, G.J., Lee, J.H., Leung, K.M. (2014). The occurrence and ecological risks of endocrine disrupting chemicals in sewage effluents from three different sewage treatment plants, and in natural seawater from a marine reserve of Hong Kong. *Mar Pollut Bull* 85:352-362.
- Xu, J., Wu, L., Chen, W., Chang, A. (2008). Simultaneous determination of pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds and hormone in soils by gas chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1202(2):189–195.
- Yan, Z., Liu, Y., Yan, K., Wu, S., Han, Z., Guo, R., Chen, M., Yang, Q., Zhang, S., Chen, J., (2017). Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes. *Chemosphere*, Volume 184, October 2017, Pages 318-328. doi: 10.1016/j. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.010>.
- Yang, G.C.C., Wang, C., Chiu, Y. (2015a). Occurrence and Distribution of Phthalate Esters and Pharmaceuticals in Taiwan River Sediments. *Journal of Soils and Sediments*, volume 15, Issue 1, pages 198–210. *Journal of Soils and Sediments*,

- Yang, Y., Wang, Z., He, T., Dai, Y., Xie, S. (2015b). Sediment Bacterial Communities Associated with Anaerobic Biodegradation of Bisphenol-A. PubMed. 2015 Jul;70(1):97-104. doi: 10.1007/s00248-014-0551-x. Epub 2014 Dec 11.
- Yang, F.X., Xu, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Schramm, K.W. (2005). Nonylphenol, bisphenol-A and DDTs in Lake Donghu, China. *Fresen Environ Bull* 14:173–180.
- Yang, J., Li, H., Ran, Y., Chan, K. (2014). Distribution and bioconcentration of endocrine disrupting chemicals in surface water and fish bile of the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere* 107: 439-446.
- Ying, G.G., and Rai S. Kookana, R.S. (2003). Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environ. Sci. Technol.* 2003;37: 1256–1260.
- Yuan, S.Y., Liu, C., Liao, C. S., Chang, B.V. (2002). Occurrence and Microbial Degradation of Phthalate Esters in Taiwan River Sediments. *Chemosphere*, 49(10), 1295–1299.
- Yu, C.J., Fang, Q.Q., Tai, F.D. (2015). Pubertal BPA exposure changes central ERalpha levels in female mice. *Environ Toxicol Pharmacol*, 40(2), 606-614. doi: 10.1016/j.etap.2015.08.017.
- Yüksek, A., Ünlü, S., Sarı, E., Altıok, H., Ediger, D. (2016). Deniz Dip Tarama Uygulamaları ve Tarama Malzemesinin Çevresel Yönetimi (DİPTAR), Proje No: 111G153, TÜBİTAK KAMAG 1007 Projesi, Ocak, 2016. Ankara.
- Zhang, Z., Zhang, J., Zhang, H., Shi, X., Zou, Y., Yang, G.P. (2020). Pollution characteristics, spatial variation, and potential risks of phthalate esters in the water–sediment system of the Yangtze River estuary and its adjacent East China Sea. *Environmental Pollution*, Volume 265, Part A, October 2020, 114913. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114913>.
- Zhang, Z., Zhang, H., Zhang, J., Wang, Q., Yang, G. (2018a). Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. *Science of The Total Environment*, Volumes 619–620, 1 April 2018, Pages 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>.
- Zhang, Z., Zhang, H., Zou, Y., Yang, G. (2018b). Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Environmental Pollution* Volume 240, September 2018, Pages 235-247. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.056>.
- Zhang, L., Liu, J., Liu, H., Wan, G., Zhang, S. (2015). The Occurrence and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PEs) In Urban Aquatic Environments of China. *Ecotoxicology*, 24 (5), 967-984.
- Zhang, J., Cooke, G.M., Curran, I.H.A., Goodyer, C.G., Cao, X.L. (2011). GC-MS analysis of Bisphenol-A in human placental and fetal liver samples. *Journal of Chromatography B* Volume 879, Issue 2, 15 January 2011, Pages 209-214. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.11.031>.
- Zhang, X., Zhang, D., Zhang, H., Luo, Z., Yan, C. (2012). Occurrence, distribution, and seasonal variation of estrogenic compounds and antibiotic residues in Jiulongjiang River, South China. *Environ Sci Pollut R* 19:1392-1404. DOI: 10.1007/s11356-012-0818-z
- Zhao, X., Jin, H., Ji, Z., Li, D., Kaw, H.Y., Chen, J., Xie, Z., Zhang, T. (2020). PAES and PAHs in the surface sediments of the East China Sea: Occurrence, distribution and influence factors. *Science of The Total Environment*, Volume 703, 10 February 2020, 134763. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134763>.

- Zhao, J.L., Ying, G.G., Chen, F., Liu, Y.S., Wang, L., Yang, B., Liu, S., Tao, R. (2011). Estrogenic activity profiles and risks in surface waters and sediments of the Pearl River system in South China assessed by chemical analysis and in vitro bioassay. *J Environ Monit* 13: 813-821.
- Zhao, L., Zhao, W., Li, Q., Guo, W., Li, W. (2018): Removal of Organic Pollutants by a River Water Purification Demonstration Project. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 170 (2018) 032166, doi: 10.1088/1755-1315/170/3/032166.
- Zhao, X., Wenhui Qiu, W., Zheng Y., Jianzhi Xiong, J., Gaob, C., Hub, S., (2019). Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China *Marine Pollution Bulletin* Volume 149, December 2019, 110551.
- Zheng, X., Zhang, B., Teng, Y. (2014). Distribution of Phthalate Acid Esters in Lakes of Beijing and Its Relationship with Anthropogenic Activities. *Science of The Total Environment*, 476,107–113.
- Zhuang, W.E., Yao, W.S., Wang, X.X. (2016). Distribution and chemical composition of Phthalate Esters in seawater and sediments in Quanzhou Bay, China *Journal article Journal of Environment and Health* 2011 Vol.28 No.10 pp.898-902 ref.18.
- Zhou, A., Chang, H., Huo, W., Zhang, B., Hu, J., Xia, W., Li, Y. (2017). Prenatal exposure to bisphenol-A and risk of allergic diseases in early life. *Pediatr Res*. DOI:10.1038/pr.2017.20.
- Zhu, Y., Yue, M., Natarajana, V., Kong, L., Mac, L., Zhang, Y., Zhao, Q., Zhan, J. (2018). Efficient activation of persulfate by Fe₃O₄@ β -cyclodextrin nanocomposite for removal of Bisphenol-A. *Royal Society of Chemistry*; DOI: 10.1039/C8RA01696H (Paper) *RSC Adv.*, 2018, 8, 14879-14887

FORMLAR

Tez Çalışması Benzerlik Raporu Uygunluk Yazısı ve Eki





T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK RAPORU UYGUNLUK FORMU



ÖĞRENCİNİN ADI SOYADI : Hülya ÖZALTIN GÜNDAY
ÖĞRENCİ NO : 3002970005
ÖĞRETİM YILI :2020-2021
ANABİLİM DALI / BİLİM DALI : Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Ana Bilim
Dah/Deniz Biyolojisi
PROGRAM TÜRÜ : DOKTORA
TEZ DANIŞMANI ÜNVANI ADI SOYADI : Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ
II. TEZ DANIŞMANI ÜNVAN ADI SOYADI :
Tez Başlığı : İstanbul Tuzla Tersaneler Bölgesi Sedimentlerinde Toksik
Ftalat Esterlerinin ve Bisfenol-A'nın Ekotoksikolojik Risk
Durumunun Araştırılması

DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE,

Yukarıda başlığı verilen tez çalışmamın Kapak sayfası, Türkçe ve İngilizce özet, giriş ve amaç, genel bilgiler, materyal-
metot, bulgular, tartışma, sonuç ve kaynaklar bölümlerinden oluşan toplam 150 sayfalık kısmına ilişkin, 18/05/2021 tarihinde
Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünün kullandığı TURNİTİN programı ile, *Lisansüstü Tezlere ait Benzerlik
Raporlarının Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Uygulama Esaslarının* 5inci madde ikinci fıkrasında belirtilen filtrelemeler
uygulanarak alınmış nihai rapora göre benzerlik oranı %10'dur.

Tezimin benzerlik oranı, 06/12/2017 tarih ve 20 sayılı Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Yönetim Kurul
Kararıyla Tezin intihal kapsamı dışında değerlendirilmesi için kabul edilmiş olan üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır.

İntihal programı ile raporlanan Tezime ait Benzerlik oranım Üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit
edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu beyan ederim.

Gereğini arz ederim.

[Signature]

Hülya ÖZALTIN GÜNDAY
Tarih: 18/05/2021

EK: TURNİTİN Benzerlik Nihai Raporu ilk sayfa çıktısı

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR / UYGUN DEĞİLDİR
Prof. Dr. V. Selma ÜNLÜ

[Signature]

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM VE ÖĞRETİM YÖNETMELİĞİ (08.09.2016/29825)

(Yüksek Lisans) MADDE 36 – (2) Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir.

(Doktora) MADDE 50 – (4) Öğrenci, doktora tezinin savunmasından önce tezini, düzeltme verilen tezlerde ise düzeltilmiş tezini danışmanına sunar. Tezle ilgili benzerlik ön incelemesi, danışmanın bilgisi dahilinde öğrenci ile birlikte Üniversitenin kabul ettiği yazılım programı kullanılarak yapılır. Enstitü, söz konusu teze ilişkin intihal yazılım programı nihai raporunu alarak danışmana ve jüri üyelerine gönderir. Rapordaki verilerde veya sınav jüri üyesi/üyelerinin somut kanıtlarla belgeledikleri verilere göre gerçek bir intihalin tespiti halinde; tez, gerekçesi ile birlikte, karar verilmek üzere enstitü yönetim kuruluna gönderilir

İstanbul Tuzla Tersaneler Bölgesi Sedimentlerinde Toksik Ftalat Esterlerinin ve Bisfenol- A'nın Ekotoksikolojik Risk Durumunun Araştırılması

Yazar Hülya Özaltın Günday

Gönderim Tarihi: 18-May-2021 10:30AM (UTC+0300)

Gönderim Numarası: 1588633611

Dosya adı: H_lya_zalt_n_G_nday_dr.pdf (980.64K)

Kelime sayısı: 24389

Karakter sayısı: 151230

İstanbul Tuzla Tersaneler Bölgesi Sedimentlerinde Toksik Ftalat Esterlerinin ve Bisfenol-A'nın Ekotoksikolojik Risk Durumunun Araştırılması

ORJİNALLİK RAPORU

%10	%9	%1	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	%2
2	dergi.fabad.org.tr İnternet Kaynağı	%1
3	library.cu.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
4	dspace.ankara.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
5	www.imo.org.tr İnternet Kaynağı	%1
6	www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<%1
7	mevzuat.kararara.com İnternet Kaynağı	<%1
8	Submitted to Pamukkale Üniversitesi Öğrenci Ödevi	<%1

www.asepack.com

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

- Doğum tarihi** :
- Doğum yeri** :
- Lise** : (1984-1986), Gölcük Barbaros Hayrettin Lisesi
- Lisans** : (1988-1992), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji
- Yüksek Lisans** : (1993-1996), İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı
- Doktora** : (1997-), İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı
- Çalıştığı kurum** : (1995-devam ediyor), Milli Eğitim Bakanlığına bağlı lisede biyoloji öğretmeni